

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté des sciences appliquées  
Département de génie civil

**EFFET DES SULFATES ALCALINS SUR LES PROPRIÉTÉS DES  
CIMENTES AVEC ET SANS SUPERPLASTIFIANT**

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées  
Spécialité: génie civil

**Slaheddine BOURAOUI**

Sherbrooke (Québec), CANADA

Janvier 1997



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26551-X



## RÉSUMÉ

L'étude des sulfates alcalins formés dans le clinker a été traitée par plusieurs auteurs. En fonction de la composition du clinker et des conditions du four, différentes formes de sulfates alcalins (simple ou double) ont été citées. Caractérisés par une solubilité élevée, ces sulfates passent rapidement en solution. Ils forment une partie des sulfates nécessaires pour l'hydratation du ciment. Ils peuvent donc jouer le rôle de régulateur de prise.

L'influence des sulfates sur le comportement du ciment ne dépend pas uniquement des quantités présentes dans le clinker, mais de la forme des sulfates présents et surtout de la vitesse de passage des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  en solution dans l'eau de gâchage.

D'autre part, la quantité d'alcalis provenant des formes de sulfates alcalins influence l'hydratation initiale. La présence d'une quantité élevée d'alcalis dans les sulfates alcalins a un effet négatif sur la fluidité et les résistances à court et à long terme du béton.

Le remplacement des alcalis par du calcium dans les sulfates alcalins améliore la fluidité et les résistances à long terme des bétons.

L'effet du calcium est double. Il se présente d'abord par la diminution de la quantité d'alcalis par remplacement de ces derniers, mais aussi par un apport d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution ce qui permet de freiner l'hydratation des phases du ciment. L'ajout d'une certaine quantité de gypse est donc nécessaire avec les clinkers riches en arcanite ou/et en aphtitalite.

L'effet négatif de l'arcanite et l'aphtitalite sur la fluidité est amplifié par la présence de superplastifiant. Ils semblerait que l'effet dispersant du superplastifiant accélère la réaction d'hydratation.

Une présence importante de sulfates alcalins ou d'hémihydrate peut provoquer la cristallisation de la syngénite ou du gypse qui pourra diminuer la fluidité de ces ciments.

**À ma mère**

## **REMERCIEMENTS**

Je désire exprimer mes sincères remerciements au professeur Arezki TAGNIT-HAMOU, mon directeur de recherche, pour m'avoir orienté et conseillé, ainsi que pour les encouragements et la persévérance dont il a fait montre tout au long de ma recherche.

J'adresse également mes remerciements à l'équipe du laboratoire de matériaux cimentaires de l'université de Sherbrooke et particulièrement à Irène KELSEY-LÉVESQUE, Pierre Claver NKINAMUBANZI, Maryse D'ARCY pour leur aide technique, MERCI À Gilles BRETON pour son soutien informatique.

À tout ce qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, j'exprime toute ma gratitude.

# Table des matières

1	Introduction .....	1
2	Revue bibliographique .....	3
2.1	Introduction .....	
2.2	Les principales phases du clinker .....	3
2.2.1	Les silicates tricalciques ( $C_3S$ ) .....	3
2.2.2	Les silicates bicalciques ( $C_2S$ ) .....	3
2.2.3	L'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) .....	4
2.2.4	L'aluminoferrite ( $C_4AF$ ) .....	4
2.3	Les composés mineurs du clinker .....	5
2.4	Effet des alcalis et du soufre sur la formation du clinker .....	5
2.5	Distribution des alcalis dans le clinker .....	7
2.5.1	Introduction .....	7
2.5.2	Les sulfates alcalins .....	7
2.6	L'hydratation du ciment .....	8
2.6.1	Introduction .....	8
2.6.2	Mécanisme d'hydratation du ciment portland .....	8
2.6.2.1	Théorie de la couche protectrice d'hydrates .....	10
2.6.2.2	Théorie de la nucléation retardée .....	10
2.6.3	Hydratation des silicates .....	11
2.6.4	L'hydratation des aluminates .....	12
2.7	Effet des sulfates sur l'hydratation du ciment .....	13
2.7.1	Généralité .....	13
2.7.2	Effet des sulfates sur l'hydratation des aluminates .....	15
2.7.3	Effet des sulfates sur l'hydratation du $C_3S$ .....	16
2.8	Effet des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment .....	16
2.9	Effet des sulfates alcalins sur les propriétés physiques de la pâte de ciment .....	18
2.9.1	Introduction .....	18
2.9.2	Effet des sulfates alcalins sur la prise de la pâte de ciment .....	18
2.9.3	Effet des sulfates alcalins sur la résistance à la compression .....	19
3	Techniques utilisés et plan d'expérience .....	20
3.1	Introduction .....	20
3.2	Techniques d'analyse et essais utilisés .....	20
3.2.1	Technique d'analyse .....	20
3.2.1.1	Finesse Baine .....	20
3.2.1.2	Sédimentométrie .....	20

3.2.1.3	Analyse thermique par thermogravimétrie .....	21
3.2.1.4	Diffraction des rayons X.....	21
3.2.1.5	Microscope optique (MO) .....	22
3.2.1.6	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	22
3.2.1.7	Calorimétrie .....	23
3.2.1.8	Temps de prise .....	23
3.2.2	Essais rhéologiques .....	23
3.2.2.1	Viscosimètre rotatif .....	23
3.2.2.2	Temps d'écoulement à travers le cône Marsh .....	24
3.2.2.3	Mini slump.....	24
3.3	Programme expérimental .....	25
3.3.1	Synthèse des sulfates.....	25
3.3.2	Broyage du clinker .....	25
3.3.3	1 <sup>re</sup> étape: Étude de l'influence de chaque forme de sulfate sur l'hydratation du ciment.....	25
3.3.4	2 <sup>e</sup> étape: Étude de l'influence de chaque forme de sulfate alcalins sur l'hydratation du ciment en présence du gypse et d'hémihydrate et avec un taux d'alcalis constant. ....	27
3.3.5	Méthodes utilisées.....	27
3.3.5.1	Étude sur coulis.....	27
3.3.5.2	Étude sur mortier .....	28
3.3.5.3	Étude sur béton .....	28
4	Matériaux et normes utilisés.....	30
4.1	Matériaux utilisés .....	30
4.1.2	Clinkers .....	30
4.1.2	Différentes formes de sulfates.....	31
4.1.3	Les ciments .....	32
4.1.4	Granulats fins .....	36
4.1.5	Gros granulats .....	37
4.1.6	Superplastifiant .....	37
4.2	Essais et normes .....	38
4.2.1	Confection des mortiers .....	38
4.2.2	Confection des bétons .....	38
4.2.3	Essais sur béton frais.....	38
4.2.4	Prélèvement des échantillons .....	39
4.2.5	Mode de mûrissement .....	39
4.2.6	Coiffage des éprouvettes .....	39
4.2.7	Essais sur béton durci (Résistance à la compression) .....	39
5	Étude de l'effet de la forme de sulfate sur l'hydratation du ciment .....	41
5.1	Analyse des clinkers .....	41
5.2	Analyse des ciments .....	41
5.3	Rhéologie des coulis de ciment .....	51
5.3.1	Mini cône d'affaissement .....	51
5.3.3	Viscosimètre rotatif.....	59
5.4	Propriétés mécaniques (Résistance à la compression) .....	63
5.5	Analyse des coulis de ciment .....	66

5.5.1	Diffraction des Rayons X.....	66
5.5.2	Analyse thermique différentielle.....	68
5.5.3	Microscope Électronique à Balayage.....	69
5.6	Calorimétrie.....	80
5.7	Analyse des solutions.....	85
6	Étude du comportement physique du ciment en fonction de la forme de sulfate alcalin .....	88
6.1	Temps de prise.....	88
6.2	Rhéologie des coulis de ciment.....	89
6.3	Résistance à la compression.....	93
6.5	Essais sur béton.....	96
6.5.1	Introduction.....	96
6.5.2	Affaissement.....	96
6.5.3	Résistance à la compression.....	97
7	Interprétation des résultats.....	100
7.1	Introduction.....	100
7.2	Effet de la forme du sulfate sur la rhéologie des coulis de ciment.....	100
7.3	Tentative d'explication des phénomènes.....	105
7.4	Propriétés physiques.....	107
7.5	Résistance à la compression.....	107
7.6	Temps de prise.....	108
8	Conclusion.....	110
9	Bibliographie.....	112

## Liste des figures

Figure 2.1:	Comparaison de la résistance à la compression des phases du ciment en cours d'hydratation.....	9
Figure 2.2:	Flux d'hydratation du ciment portland.....	9
Figure 3.1:	Organigramme d'essais pour l'étude de l'influence de la forme du sulfate sur l'hydratation du ciment.....	26
Figure 3.2:	Organigramme d'essais sur l'effet des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment en présence de gypse et d'hémihydrate.....	28
Figure 4.1:	Spectres de diffraction des rayons X du calcium langbeinite, de la syngénite et de l'aphtitalite .....	32
Figure 4.2:	Courbes granulométriques des ciments des séries 1, 2 et 3.....	35
Figure 5.1:	Spectres de diffraction des rayons X des clinkers K01, K02 et K03 après traitement à l'acide salicylique .....	42
Figure 5.2:	Forme de C3A dans les clinkers K01, K02 et K03 .....	43
Figure 5.3:	Répartition de l'alite et de la bélite dans clinker K01 .....	43
Figure 5.4:	Bélite dentritique dans le clinker K02 .....	44
Figure 5.5:	Gros cristal de bélite secondaire dans le clinker K02 .....	44
Figure 5.6:	Repartition de l'alite et de la bélite dans le clinker K03 .....	45
Figure 5.7:	Alite et bélite secondaire dans le clinker K03 .....	45
Figure 5.8:	Cristaux d'alite du clinker K02 .....	46
Figure 5.9:	Matrice interstitielle du clinker K02 .....	46
Figure 5.10:	Répartition des cristaux d'alite et de bélite dans le clinker.....	47
Figure 5.11:	L'alite, la phase interstitielle et les dépôts d'alcalis .....	47
Figure 5.12:	Chaux hydratée dans le clinker K03 .....	47
Figure 5.13:	Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 1 après traitement à l'acide salicylique .....	48

Figure 5.14:	Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 2 après traitement à l'acide salicylique .....	49
Figure 5.15:	Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 3 après traitement à l'acide salicylique .....	50
Figure 5.16:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 1 (C01) pour un rapport E/C=0,50 (clinker 20CQ: K01). ....	53
Figure 5.17:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 1 (C01) pour un rapport E/C = 0,30 avec 1,2 % de SP .....	53
Figure 5.18:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 2 (C02) pour un rapport E/C = 0,50 .....	54
Figure 5.19:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 2 (C02) pour un rapport E/C=0,30 avec 0,6% de SP .....	54
Figure 5.20:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 3 (C03) pour un rapport E/C=0,50 .....	55
Figure 5.21:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 3 (C03) pour un rapport E/C=0,30 avec 0,8% de SP .....	55
Figure 5.22:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C01Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	56
Figure 5.23:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C01Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	56
Figure 5.24:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C03Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	57
Figure 5.25:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C03Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	57
Figure 5.26:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C02Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	58
Figure 5.27:	Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C02Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP .....	58
Figure 5.28:	Contrainte de cisaillement et viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des coulis des ciments de la série 2 à 10 minutes d'hydratation .....	61
Figure 5.29:	Contraintes de cisaillement et viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des coulis des ciments de la série 3 après 10 minutes d'hydratation .....	62
Figure 5.30:	Cristallisation du gypse secondaire dans le coulis du ciment C03An après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50.....	71



Figure 5.31:	Cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03G après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	71
Figure 5.32:	Début de cristallisation de la syngénite dans le coulis de ciment C03Ar après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	72
Figure 5.33:	Cristallisation de l'arcanite dans le coulis du ciment C03Sy après 60 minute d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	72
Figure 5.34:	Longues aiguilles d'ettringite et C-S-H fibreux (type 1) dans le coulis C03Sy après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	73
Figure 5.35:	Très larges aiguilles d'ettringite et de faible longueur dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	73
Figure 5.36:	Chevauchement d'aiguilles d'ettringite désorientées dans le coulis C03Ar après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	74
Figure 5.37:	Chevauchement d'aiguilles d'ettringite de différentes formes dans le coulis du ciment C03Aph après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	74
Figure 5.38:	Portlandite lisse avec des grains de potassium dans le coulis du ciment C03Ar à un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	75
Figure 5.39:	Formation du monosulfate sur un grain de C <sub>3</sub> S entouré de C-S-H fibreux dans le coulis C03G après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	75
Figure 5.40:	Monosulfate sous forme lamellaire entouré de C-S-H dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50 .....	76
Figure 5.41:	Cristallisation du gypse secondaire dans le coulis du ciment C03H après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30 .....	77
Figure 5.42:	Cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03H après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30. ....	77
Figure 5.43:	Cristallisation de la syngénite dans le coulis C03An après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30 .....	78
Figure 5.44:	Cristallisation de la syngénite dans le coulis C03CL après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30. ....	78
Figure 5.45:	Formation du monosulfate dans le coulis C03G après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30 .....	79
Figure 5.46:	Grain de C <sub>4</sub> AF non hydraté dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,30 .....	79
Figure 5.47:	Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 1 .....	82

Figure 5.48:	Flux thermique dégagés lors de l'hydratation des ciments de la série 1 .....	82
Figure 5.49:	Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 2 .....	83
Figure 5.50:	Flux thermique dégagés au cours de l'hydratation des ciments de la série 2 .....	83
Figure 5.51:	Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 3 .....	84
Figure 5.52:	Flux thermique dégagés au cours de l'hydratation des ciments de la série 3 .....	84
Figure 5.53:	Analyse des solutions interstitielles des coulis des ciments de la série 2, pour un rapport $E/C=0,50$ , après 10 et 60 minutes d'hydratation .....	85
Figure 5.54:	Analyse des solutions interstitielles des coulis des ciments de la série 3, pour un rapport $E/C=0,50$ , après 10 et 60 minutes d'hydratation .....	87
Figure 6.1:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 4 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	91
Figure 6.2:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 5 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	91
Figure 6.3:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 4 pour un rapport $E/C=0,30$ .....	92
Figure 6.4:	Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 5 pour un rapport $E/C=0,30$ .....	92
Figure 6.5:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 5 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	94
Figure 6.6:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 4 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	94
Figure 6.7:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 5 pour un rapport $E/C=0,30$ .....	95
Figure 6.8:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 4 pour un rapport $E/C=0,30$ .....	95
Figure 6.9:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 5 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	98
Figure 6.10:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 4 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	99

Figure 6.11:	Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 5 pour un rapport E/C=0,38 .....	99
Figure 7.1:	Étalement après 30 minutes d'hydratation en fonction du taux en alcalis des ciments des séries 1, 2 et 3. ....	101
Figure 7.2:	Amélioration des étalements des coulis des ciments avec l'augmentation du rapport $SO_3(Ca)/SO_3 T$ pour un rapport E/C=0,50, à 30 minutes d'hydratation. ....	102
Figure 7.3 :	Étalement après 30 minute d'hydratation en fonction du degré de sulfatation des ciments des séries 1, 2, 3, 4 et 5.....	103
Figure 7.4:	Étalement après 30 minutes d'hydratation en fonction du rapport $SO_3$ venant du sulfate de calcium sur $SO_3$ total.....	104
Figure 7.5 :	Résistance à la compression à 28 jours d'hydratation des ciments avec arcanite, aphtitalite et syngénite pour un rapport E/C=0,50 .....	108

## Liste des tableaux

Tableau 4.1 :	Compositions chimique et minéralogique des clinkers K01, K02 et K03. ....	30
Tableau 4.2 :	Première série de ciments formés à partir du clinker K01.....	34
Tableau 4.3 :	Deuxième série de ciments formés à partir du clinker K02.....	34
Tableau 4.4 :	Troisième série de ciments formés à partir du clinker K03 .....	34
Tableau 4.5 :	Quatrième série de ciments formés à partir du clinker K02 .....	35
Tableau 4.6 :	Cinquième série de ciments formés à partir du clinker K03 .....	35
Tableau 4.7 :	Compositions chimique et minéralogique du clinker du référence ....	37
Tableau 4.8 :	Distribution granulométrique du sable Aimé Coté et fuseau normalisé .....	37
Tableau 4.9 :	Distribution granulométrique des gros granulats et fuseaux normalisés .....	38
Tableau 4.10 :	Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant.....	38
Tableau 5.1 :	Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 2 pour un rapport E/C=0,50 .....	63
Tableau 5.2 :	Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 3 pour un rapport E/C=0,50 .....	63
Tableau 5.3 :	Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 2 pour un rapport E/C=0,30 .....	64
Tableau 5.4 :	Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 3 pour un rapport E/C=0,30 .....	64
Tableau 5.5 :	Produits d'hydratation identifiés par diffraction des rayons X pour les coulis des ciments de la série 2. ....	67
Tableau 5.6 :	Produits d'hydratation identifiés par diffraction des rayons X pour les coulis des ciments de la série 3. ....	68

Tableau 5.7 :	Quantité de portlandite formée à un jour d'hydratation, pour les coulis de rapport $E/C=0.50$ .....	69
Tableau 6.1 :	Temps de prises initiale et finale des mortiers des ciments des séries 4 et 5 pour un rapport $E/C=0,50$ .....	88
Tableau 6.2 :	Temps de prises initiale et finale des mortiers des ciments des séries 4 et 5 pour un rapport $E/C=0,38$ .....	88
Tableau 6.3 :	Formulation des bétons .....	96
Tableau 6.4 :	Affaissement des bétons des ciments des séries 4 et 5 pour les rapports $E/C=0,50$ et $E/C=0,38$ . .....	97

# 1 Introduction

L'hydratation du ciment est un phénomène complexe. Même si l'influence de la minéralogie des phases du ciment a été assez bien étudiée, l'effet des différents composés mineurs dont les alcalis et le soufre reste toutefois mal expliqué.

L'étude des sulfates alcalins formés dans le clinker a été traitée par plusieurs auteurs. En fonction de la composition du clinker et des conditions du four, différentes formes de sulfates alcalins (simple ou double) peuvent se former. Caractérisés par une solubilité élevée, ces sulfates passent rapidement en solution et participent à la formation de la coquille d'"ettringite" autour du  $C_3A$ . Cette dernière ralentit l'hydratation du  $C_3A$  et évite ainsi la formation de phases aluminates de calcium hydratées et d'ettringite dans la pâte connues pour générer une prise éclair. De cette manière, les sulfates alcalins peuvent jouer le rôle de régulateur de prise.

L'ajout de diverse formes de sulfates de calcium (anhydrite, hémihydrate ou gypse) a pour but d'atteindre une quantité optimale de  $SO_3$  de façon à contrôler la prise du ciment sans créer de l'expansion.

L'influence des sulfates sur le comportement rhéologique de la pâte du ciment ne dépend pas uniquement des quantités présentes dans le clinker, mais de la forme des sulfates présents et surtout de la vitesse de passage des ions  $SO_4^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  en solution dans l'eau de gâchage.

D'autre part, la quantité d'alcalis provenant des formes des sulfates alcalins influence l'hydratation initiale du ciment. Leur effet diffère de celui des alcalis incorporés dans les phases silicates et aluminates du ciment. Toutefois, l'influence des alcalis provenant de chaque forme de sulfate est à étudier.

Une orientation vers des rapports eau/ciment de plus en plus faibles nécessite l'utilisation de différentes formes de superplastifiants dans le domaine du béton. L'étude de l'interaction entre les aluminates, les sulfates, les alcalis et les superplastifiants devient donc indispensable pour pouvoir détecter l'élément responsable de l'incompatibilité ciment-

superplastifiants et résoudre le problème de quelques cas de perte de fluidité des coulis, ce qui permet de bien contrôler l'hydratation du ciment.

Ce mémoire a comme objectif d'étudier l'effet de la nature des phases sulfatées sur l'hydratation du ciment, ainsi que l'influence de l'interaction des sulfates alcalins du clinker avec les sulfates de calcium ajoutés lors du broyage, sur les comportements physiques du ciment, à savoir : la rhéologie, le temps de prise et la résistance à la compression.

Cette étude comprend deux parties : la première est l'étude de l'effet de la forme de sulfates sur l'hydratation du ciment, tandis que la deuxième porte sur l'effet de chaque forme de sulfate alcalin sur l'hydratation du ciment en présence de gypse et d'hémihydrate avec une teneur en alcalis constante de 1,2%.

## 2 Revue bibliographique

### 2.1 Introduction

Suivant la quantité et la forme sous laquelle se trouvent les alcalis et le soufre, l'hydratation du ciment ainsi que le type et la morphologie des produits d'hydratation seront différents. Ces derniers paramètres définissent le comportement rhéologique des coulis, mortiers ou béton et par la suite, leurs propriétés mécaniques.

Dans ce chapitre, on présente les travaux qui ont traité, d'une part, de la distribution des alcalis et du soufre dans les clinkers et, d'autre part, de l'effet de ces espèces sur le comportement rhéologique et les propriétés mécaniques des ciments.

### 2.2 Les principales phases du clinker

Le ciment portland est un liant hydraulique polyphasé. Les phases principales sont l'alite ( $C_3S$ ), la bélite ( $C_2S$ ), l'aluminate ( $C_3A$ ) et l'aluminoferrite ( $C_4AF$ ).

#### 2.2.1 Les silicates tricalciques ( $C_3S$ )

La structure des  $C_3S$  est formée de tétraèdre  $SiO_4$ ; l'ion calcium lie les tétraèdres entre eux et se lie lui-même à des ions oxygène qui ne sont pas dans la structure de  $SiO_4$ .

Dans le clinker, la présence de différents ions autres que les ions calcium et silicium dans le réseau cristallin donne un minéral impur; pour cela on le désigne par alite.

Le polymorphisme du  $C_3S$  dépend de la température. En élevant la température, nous passons des formes tricliniques à la forme rhomboédrique. La présence d'impuretés permet de stabiliser les différentes variétés polymorphiques. La forme la plus courante dans le ciment est la forme monoclinique qui est l'alite stabilisé par la présence de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ .

#### 2.2.2 Les silicates bicalciques ( $C_2S$ )

Le silicate bicalcique impur du clinker est généralement connu sous le nom de bélite. La forme  $\gamma$ - $C_2S$  orthorhombique est la plus stable à température ordinaire. La structure cristalline du  $C_2S$  est faite de tétraèdres de  $SiO_4$  liés par des ions calcium.

Guinier et Regourd (1969) (1) indiquent que le silicate bicalcique existe sous cinq



formes polymorphiques ( $\alpha$ ,  $\alpha'_1$ ,  $\alpha'_2$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). La différence dans l'hydraulicité de ces formes est très importante. La forme la plus hydraulique dans le ciment commercial est la forme  $\beta$  (monoclinique); sa structure est distordue. Cette forme est stabilisée par la présence d'impuretés ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

### 2.2.3 L'aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ )

L'aluminate tricalcique se trouve sous forme cubique ou orthorhombique dans les clinkers industriels (Taylor 1990) (2). L'aluminate tricalcique est cubique, il ne présente aucun polymorphisme à l'état pur.

Dans le clinker, la structure du  $\text{C}_3\text{A}$  comporte du  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et surtout du  $\text{Na}^+$ . Parmi tous ces ions, seuls les alcalins peuvent changer la symétrie de sa structure. L'élément ayant l'effet le plus important est le sodium.

Selon les quantités de  $\text{Na}_2\text{O}$  en substitution dans le  $\text{C}_3\text{A}$ , les formes suivantes peuvent être stabilisées:

- 0 à 1,9%      Forme cubique
- 1,9 à 3,7%    Coexistence de deux formes cubique et orthorhombique
- 3,7 à 4,65%   Forme orthorhombique
- 4,65 à 5,9%   Forme monoclinique

Le  $\text{C}_3\text{A}$  cubique est connu par sa réactivité en contact avec l'eau. Le  $\text{C}_3\text{A}$  orthorhombique à cause de sa structure stable, réagit moins vivement avec l'eau.

### 2.2.4 L'aluminoferrite tétracalcique ( $\text{C}_4\text{AF}$ )

L'aluminoferrite tétracalcique est une partie de la solution solide  $\text{C}_2\text{A}-\text{C}_2\text{F}$ . Si sa composition est désignée par  $\text{C}_2\text{A}_p\text{F}_{1-p}$  alors  $p$  varie de 0 à 0,7. En général, dans les ciments portland, la valeur de  $p$  est de 0,5; cette valeur donne la formule  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Toutes les solutions solides du  $\text{C}_4\text{AF}$  ont la forme orthorhombique, la réactivité du  $\text{C}_4\text{AF}$  dans l'eau est modérée, elle augmente avec la teneur en alumine.

### **2.3 Les composés mineurs du clinker**

Autres que les quatre oxydes majeurs, le mélange de matières premières ou encore le cru d'alimentation du four contient généralement des minéraux à base des oxydes suivants:  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ . Certains produits passent à l'état de vapeur dans les zones les plus chaudes du four et se condensent dans les parties les plus froides (Bucchi 1981) (3).

Les alcalis présents dans le clinker proviennent essentiellement des matières premières telles que l'argile, le calcaire, la craie, le schiste et les feldspaths sans oublier le combustible comme le charbon.

Ces alcalis sont donc inévitablement introduits en petite quantité dans le ciment. Le sodium et le potassium possèdent leurs propres cycles de volatilisation dans le four. En effet, environ 50% des alcalis contenus dans le mélange de matière première passent à l'état vapeur à des températures comprises entre 800 et 1000 °C, pour se condenser dans les parties les plus froides du four.

Le soufre du clinker provient essentiellement du combustible tel que le coke ou le charbon et des matières premières comme l'argile et le schiste où il se manifeste sous forme de pyrite, de sulfate ou de composé organique. La présence de soufre réduit la volatilité des alcalis pendant le clinkerisation (4,5).

Les alcalis se combinent donc de préférence au soufre pour donner des sulfates de sodium et de potassium simples ou doubles. S'il y a un excès de soufre par rapport aux alcalis, un sel double contenant du calcium ( $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ ) se forme. Parfois, avec un grand excès de soufre, on trouve l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). Par contre, s'il y a un excès d'alcalis, ces derniers peuvent entrer en solution solide dans les phases majeures du clinker et surtout dans le  $\text{C}_3\text{A}$  et le  $\text{C}_3\text{S}$  (Bye 1983) (6).

### **2.4 Effet des alcalis et du soufre sur la formation du clinker**

Conjointement avec le  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  l'introduction du  $\text{SO}_3$  modifie la tension superficielle et favorise la séparation des phases du clinker. La densité de la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dans la phase fondue est proche de celle de la phase liquide du clinker, elle est donc

dispersée dans cette dernière. Par contre l'arcanite ( $K_2SO_4$ ) ayant une densité inférieure, se colle sur les surfaces des phases tout en favorisant leur séparation, elle se présente comme une phase liquide indépendante.(7)

Le degré de formation du  $C_3S$  est proportionnel à la formation de la phase liquide pour une température donnée. La diminution de la température de clinkarisation en présence d'alcalis affecte donc la formation du  $C_3S$ .(8)

Newkirk a développé une équation pour identifier l'effet des alcalis sur les phases potentielles du clinker. Il a distingué qu'un changement mineur de sodium, de potassium et de  $SO_3$  peut causer un changement majeur des quantités de  $C_3S$  et  $C_3A$ .(9,10)

Woermann (11) 1960, a distingué la décomposition de l'alite en présence d'une forte concentration de  $K_2O$ , il a conclu que l'ion potassium peut s'incorporer dans le cristal d'alite à haute température. Mais à basse température, on assiste à la décomposition de l'alite selon la réaction [alite  $\rightarrow$  bélite +  $CaO$ ]. Hives (12) a rapporté que cette décomposition a comme résultat la formation d'une solution solide de formule  $KCa_2Si_2O_7$ .

Yamaguchi et Uchikawa (13) ont étudié l'influence de  $Na_2O$  sur la formation d'alite, ils ont fini par conclure que suite à la désintégration de l'alite la forme triclinique du  $C_3S$  se convertit en une forme monoclinique symétrique de structure identique à celle rapportée par Miyabe (14) avec une substitution de l'ions calcium par deux ions sodium.

Ono et coll. ont reporté que la forme  $\alpha$   $C_2S$  est stabilisée par la présence de  $K_2O$  ou  $Na_2O+K_2O$ . Par contre la forme  $\alpha'$   $C_2S$  est stabilisée par la présence de  $K_2O$  ou  $K_2O+MgO$ . Cependant l'augmentation de la quantité de  $K_2O$  cause la transformation de  $C_2S$  de sa forme  $\alpha'$  à sa forme  $\alpha$ .(15)

L'introduction des alcalis dans le  $C_3A$  modifie sa forme cubique en une forme orthorhombique. Des travaux de Moore (16,17), Day (18) et Fletcher (19) ont reporté que cette transformation peut donner une structure orthorhombique de  $NC_8A_3$  par la substitution de  $CaO$  par  $Na_2O$ .

La diminution du rapport  $FeO/CaO$  du mélange peut diminuer la quantité d'alcalis que

contient le clinker.(20)

## **2.5 Distribution des alcalis et des sulfates dans le clinker**

### **2.5.1 Introduction**

Les alcalis sont présents (9,21) :

- soit sous forme de sulfates alcalins
- soit dans les aluminates
- soit dans les silicates

Dans certains cas les alcalis sont également présents sous forme de carbonates (22). Puisqu'on s'intéresse aux sulfates dans le ciment, on va se limiter à détailler les sulfates alcalins.

### **2.5.2 Les sulfates alcalins**

Il est évident que les sulfates ( $\text{SO}_3$ ) ont une demande prioritaire en alcalis. La quantité de sulfates alcalins dans le clinker est déterminée par le rapport du  $\text{SO}_3$  total du clinker sur la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalent. Les sulfates alcalins généralement formés sont:

- Sulfate de potassium (arcanite  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )
- Sulfate double de potassium et de sodium (aphtitalite  $3\text{K}_2\text{SO}_4.\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- Sulfate double de calcium et de potassium (langbeinite de calcium  $2\text{CaSO}_4.\text{K}_2\text{SO}_4$ )

Les ions sulfate et sodium se combinent rarement seuls pour former des sulfates de sodium. En général, ils se combinent avec les ions potassium pour former de l'aphtitalite.

La nature des phases sulfatées du clinker dépend de sa teneur en  $\text{SO}_3$  et alcalin. Tant que le rapport sulfate/alcalin est faible l'arcanite et l'aphtitalite sont les phases sulfatées majoritaires, la langbeinite de calcium est présente pour des rapports élevés.

Le sulfate de calcium apparaît seul ou de préférence dans un sel double (langbeinite de calcium) avec l'arcanite.

L'arcanite participe à la formation des sels doubles, elle produit deux fois plus de langbeinite de calcium que d'aphtitalite. L'atmosphère de la zone de cuisson influence la nature des phases alcaline formées (la forme de sulfate obtenue) (23,24). La langbeinite de calcium est

généralement formée dans une atmosphère oxydante, par contre l'aphtitalite est produite sous des conditions réductrices (23,24).

Une quantité d'anhydrite dans le clinker peut réagir avec le  $\text{NC}_8\text{A}_3$  pour donner de la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et du  $\text{C}_3\text{A}$ . L'énergie nécessaire pour la formation de  $\text{NC}_8\text{A}_3$  est de 2576 kcal/mole et de 4850 kcal/mole pour la formation de la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et du  $\text{C}_3\text{A}$  (25).

De même l'existence du produit  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$  est difficile à identifier par microscopie optique (26,27). Étant irrégulier et instable (28), ce composé réagit avec l'anhydrite pour donner du  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et du  $\text{C}_2\text{S}$ . Quand le  $\text{NC}_8\text{A}_3$  est présent simultanément avec le potassium, il y a formation d'une solution solide de formule  $(\text{Na,K})_2\text{SO}_4$  et selon Newkirk la composition de ce mélange de sulfate est fonction de la composition du clinker (9,10).

## **2.6 L'hydratation du ciment**

### **2.5.1 Introduction**

Comme le ciment portland est un mélange hétérogène de plusieurs composés, son processus d'hydratation est un ensemble de réactions simultanées des substances anhydres avec l'eau (29,6). Tous les composés ne réagissent pas de la même manière: les aluminates sont réputés pour réagir plus rapidement que les silicates. C'est pourquoi la rigidité (perte de consistance) et la prise caractéristiques à la pâte de ciment portland sont généralement attribuées aux réactions des aluminates, alors que les silicates, constituant près de 75% du ciment ordinaire, jouent un rôle prépondérant dans le durcissement initial (Taux de développement de résistance) du matériau (fig. 2.1).

### **2.6.2 Mécanisme d'hydratation du ciment portland**

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec un fort dégagement de chaleur (fig. 2.2); cette période de "pré-induction" est de très courte durée. Elle est suivie d'une période de relative inactivité appelée "période dormante" au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible mais jamais nul (31,32). La durée de cette période varie entre 2 et 8 heures.

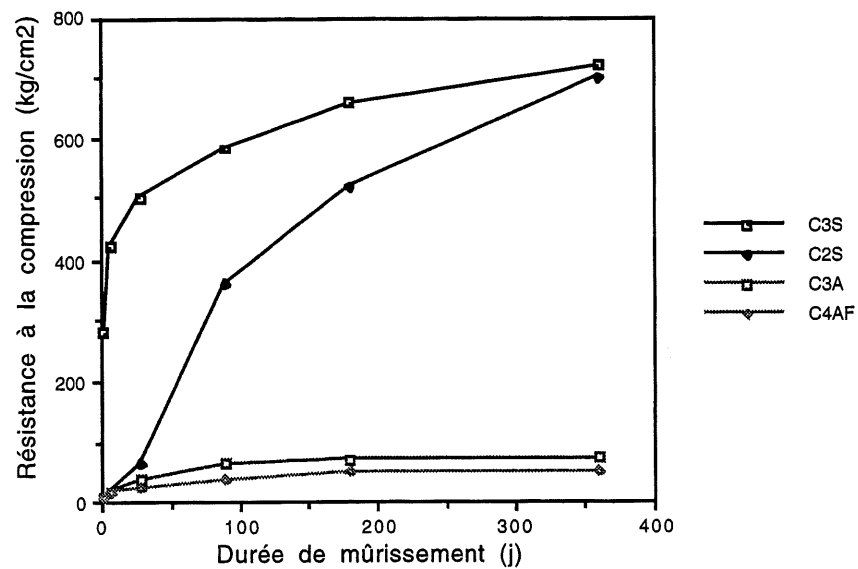


Figure 2.1 : Comparaison de la résistance à la compression des phases du ciment en cours d'hydratation (30).

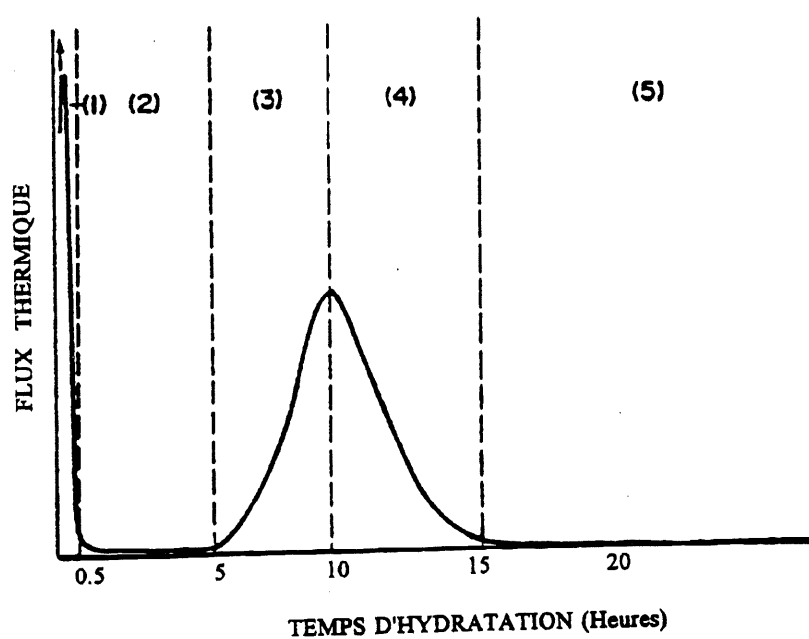


Figure 2.2: Flux d'hydratation du ciment portland(33).

La période dormante est très importante quant à l'ouvrabilité (maniabilité) des bétons et mortiers car à la fin de cette période s'amorce la prise du ciment. Une forte libération de chaleur (2ème pic) suit la fin de la période dormante et correspond à la "période d'accélération" associée au début de prise et de durcissement du ciment. Certains ciments montrent un 3ème pic après 20 heures d'hydratation (33).

La plupart des chercheurs sont d'accord sur la période de pré-induction, mais les échanges réactionnels qui s'effectuent pendant la période dormante, de même que la cause de la fin de cette période sont toujours sujet à controverses (31,33,34). La durée de la période dormante est influencée par une variété de facteurs dont la température, les imperfections cristallines des minéraux, la taille des grains, le rapport E/C et la présence d'adjuvants.

Les théories sur ces processus complexe d'hydratation du ciment portland peuvent être subdivisées en deux groupes: Les théories de la couche protectrice d'hydrates (Protective layer theories) et les théories de la nucléation retardée de l'hydroxyde de chaux (Delayed nucleation theories).

#### 2.6.2.1 Théorie de la couche protectrice d'hydrates

Une couche d'hydrate de protection qui empêche la poursuite de l'hydratation de  $C_3S$  serait à l'origine de la période dormante (35,36,37). Ce premier hydrate de formule  $C_3SH_n$ , non décelable par les méthodes directes, serait transformé en un second hydrate de rapport C/S plus faible (0,8-1,5) morphologiquement constitué d'un film mince. Cet hydrate serait plus perméable à la diffusion provenant ou rejoignant la surface des grains, sa formation annonce la fin de la période d'induction. Par la suite, au cours de la période d'accélération, un troisième hydrate de structure fibreuse ( $C/S=1,5-2$ ) se formerait à partir du précédent.

#### 2.6.2.2 Théorie de la nucléation retardée

Cet hypothèse considère que la période dormante résulte d'une nucléation retardée de C-S-H et/ou de  $Ca(OH)_2$  et qu'elle se termine au début de la nucléation.

Lorsque l'hydratation commence,  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  passent en solution en donnant une

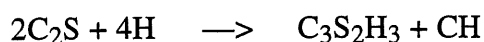
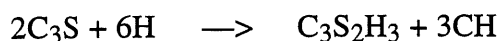
surface de  $C_3S$  déficiente en  $Ca^{2+}$ . Les ions  $Ca^{2+}$  sont ensuite chimisorbés sur la surface, qui est ainsi chargée positivement. Ensuite l'hydratation est retardée par une concentration élevée de  $Ca^{2+}$  dans la région interfaciale, donnant une solution riche en  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  jusqu'à une sursaturation suffisante et un début de nucléation de  $Ca(OH)_2$ . La fin de la période d'induction est suivie d'une cristallisation de  $Ca(OH)_2$  et de la formation de C-S-H aciculaire. (38,39)

Nouvelle approche Développée par Nonat, cette théorie considère que la cinétique de la réaction d'hydratation est contrôlée par la quantité de germes de C-S-H qui précipitent au début de l'hydratation à la surface du  $C_3S$ , à partir de la solution qui est dans son état de sursaturation maximum par rapport au C-S-H. Plus le nombre de germe est élevé, plus la période d'induction est courte. Ce nombre de germes est d'autant plus élevé que la concentration en ions calcium en solution est faible (40).

### 2.6.3 Hydratation des silicates

L'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique produit une famille d'hydrates de structure semblable mais de rapport C/S très variable; il en est de même pour la teneur en eau combinée. En général, les silicates de calcium hydratés produits sont peu cristallins et très poreux, présentant les caractéristiques d'un gel liquide. La stoechiométrie de ces composés est mal connue, leur structure varie avec la température, les proportions du mélange initial (rapport E/C) et l'âge d'hydratation.

Les réactions d'hydratation complètes des pâtes de  $C_3S$  et  $C_2S$  seraient:



Quand le  $C_3S$  est mélangé à l'eau, à la température ambiante, la réaction se complète en plus d'un an selon sa finesse. Il est maintenant admis que deux types de réactions se produisent (32):

- (1) Une réaction en solution où les réactifs se dissolvent pour donner des ions en solution,



qui vont se combiner pour former par précipitation de nouveaux produits.

(2) Une réaction topo-chimique qui se produit à la surface du solide anhydre sans passage en solution des réactifs.

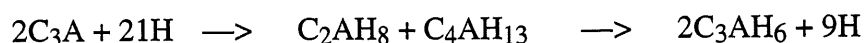
Le mécanisme d'hydratation du  $C_3S$  se subdivise en 4 principales étapes(29,33,34):

- Une dissolution des grains de  $C_3S$ . Dès son contact avec l'eau  $Ca^{2+}$  passe en solution.
- Une période dormante de relative inactivité
- Une période d'accélération correspond à un dépôt de C-S-H dans les espaces intergranulaires et une cristallisation de  $Ca(OH)_2$
- Une période de décélération consécutive à l'entassement des produits d'hydratation qui diminue la porosité du système.

#### 2.6.4 L'hydratation des aluminates

Les aluminates réagissent immédiatement avec l'eau. Les hydrates cristallins tels que le  $C_4AH_{13}$  et  $C_2AH_8$  sont formés rapidement avec libération d'une grande quantité de chaleur. Leur formation génère un raidissement de la pâte, si cette réaction n'est pas freinée, le ciment ne serait pas utilisable pour la plupart des travaux de construction. C'est pourquoi on utilise le gypse (comme source de sulfate) qu'on ajoute lors du broyage, pour inhiber l'hydratation des aluminates.

En absence de gypse les aluminates réagissent avec l'eau comme suit:



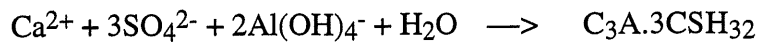
À température ambiante, les deux hydrates hexagonaux  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$  subsistent pendant 24 heures ou plus, avant de se transformer en  $C_3AH_6$  cubique. En présence de la chaux, seul le  $C_4AH_{13}$  est formé et reste stable à température ambiante (29):



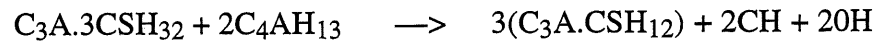
C'est cette réaction qui est la principale cause de la prise éclair des pâtes de ciment portland quand il y a peu ou pas de gypse (41).

En présence de gypse et de chaux, comme c'est le cas dans les pâtes de ciment, l'eau dissout une certaine quantité de  $CaSO_4$  et de chaux pour former une solution alcaline de sulfate

de calcium. Une réaction entre le sulfate de calcium en solution et les ions aluminate résultant de la dissolution du  $C_3A$  se produit pour former l'ettringite ( $C_3A.3CSH_{32}$ ) selon la réaction :



Une fois tout le gypse consommé, ou s'il n'en reste pas assez pour former de l'ettringite, il y a beaucoup d'hydroxyde de calcium provenant du  $CaO$  libre et des phases silicates qui réagit avec l'ettringite pour produire le monosulfate selon la réaction:



Tant qu'il y a encore du  $C_3A$  anhydre, le  $C_4AH_{13}$  continue à se former et le produit final de l'hydratation du  $C_3A$  du ciment est le monosulfate.(42)

## **2.7 Effet des sulfates sur l'hydratation du ciment:**

### **2.7.1 Généralité**

En général, les sulfates jouent un rôle important comme régulateur de prise et d'hydratation du ciment. Leur présence a un effet sur la cinétique et la thermodynamique de l'hydratation du ciment.

Les sulfates réagissent avec les aluminates pour donner de l'ettringite. Si la quantité d'ions  $SO_4^{2-}$  en solution n'est pas suffisante, le  $C_3A$  va alors s'hydrater et donner lieu à une prise rapide, tandis que si la concentration en ions sulfates est trop élevée, le gypse va précipiter et donner lieu à la fausse prise.

L'influence des sulfates sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment ne dépend pas uniquement des quantités présentes mais de la forme des sulfates présents et surtout de la vitesse de passage des ions  $SO_4^{2-}$  en solution dans l'eau de gâchage.

L'apport en sulfate durant les premières minutes d'hydratation dépend de facteurs cinétiques et thermodynamiques et donc de la solubilité des sulfates de calcium, qui selon Bombled (1980) (43) dépend :

- Du degré d'hydratation et probablement des conditions de déshydratation
- De la température : La solubilité diminue avec la dissolution exothermique et la formation d'hydrates.

- De la présence d'autres ions tel que  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant du clinker et  $\text{OH}^-$ .

Selon Pierre-Claude Aïtcin (1990) (44) les facteurs susceptibles d'influencer la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution interstitielle sont :

- Le taux de gypsage
- La finesse de mouture de gypse
- L'état final du sulfate de calcium
- La solubilité des sulfates apportés par le ciment
- La présence de réducteurs d'eau ou de superplastifiant.

Une partie des sulfates nécessaires aux réactions initiales est souvent dans le clinker sous forme de sulfates alcalins qui passent rapidement en solution. L'autre partie provient du sulfate de calcium ajouté lors du broyage, mais sa dissolution dépend de la forme sous laquelle il est ajouté au clinker.

Lors d'une étude sur la teneur en sulfates dans les ciments, Jelenic et coll. (1977) (45) ont remarqué qu'en fonction du temps d'hydratation, les résistances à la compression se déplacent vers des teneurs plus élevées en  $\text{SO}_3$  dans le cas des ciments riches en alcalis, par rapport aux ciments faibles en alcalis.

Il est prouvé qu'il existe une teneur optimale en  $\text{SO}_3$  qui donne un maximum de résistance à la compression à 28 jours sans provoquer une expansion due à un excès de sulfates dans la matrice cimentaire. Cette quantité optimale dépend de plusieurs facteurs comme la finesse et les quantités d'alcalis et de  $\text{C}_3\text{A}$  du ciment. Plusieurs formules ont été proposées pour le calcul du  $\text{SO}_3$  optimal.

- Lerch (1946) (46) a proposé l'équation:

$$\text{SO}_{3\text{opt}} = 0,093(\text{C}_3\text{A}) + 1,71(\text{Na}_2\text{O}) + 0,94(\text{K}_2\text{O}) = 1,23$$

- Haskell (1959) (47) a obtenu la régression suivante:

$$\text{SO}_{3\text{opt}} = 0,095(\text{C}_3\text{A}) + 1,6364(\text{Na}_2\text{O}) + 1,841$$

- Une corrélation similaire a été obtenue par Meissner (1950) (48)

$$\text{SO}_{3\text{opt}} = 0,1149(\text{C}_3\text{A}) + 1,872(\text{Na}_2\text{O}) + 0,789$$

- Ost (1974) (49) proposa une formule qui tient compte de la finesse du ciment :

$$SO_{3opt} = 0,556(Na_2O\%) + 0,17656(Finesse\ Blaine\ m^2/kg) - 0,1072(Fe_2O_3\%) - 3,6004$$

Dans les cimenteries l'ajustement du  $SO_3$  optimal est obtenu par la détermination des résistances à la compression après 24 heures d'hydratation de mortiers de ciment ayant différents pourcentages en  $SO_3$  (Norme ASTM C563). Les cimentiers devraient accorder beaucoup plus d'attention à la présence des composés mineurs comme les alcalis qui exigent plus de gypse pour empêcher les problèmes de prise rapide des ciments.

Plusieurs publications sur l'effet des sulfates sur l'hydratation des aluminates et des silicates ont été reportés :

#### 2.7.2 Effet des sulfates sur l'hydratation des aluminates:

Skalny et Young (33) ont montré qu'une faible teneur en sulfate retarde l'hydratation des aluminates sans précipiter l'ettringite. Bien que la formation d'ettringite soit le premier étape de l'hydratation du  $C_3A$ , ils suggèrent que l'adsorption des sulfates sur la surface du  $C_3A$  est un facteur important.

Jawed et coll. (50) ont reporté que l'hydratation du  $C_3A$  et du  $C_4AF$  dans une solution saturée en gypse est retardé. Le ferroaluminate est très fortement affecté, l'ettringite se forme initialement sur la surface du  $C_4AF$ , une chute de concentration des sulfates dans la solution engendre la formation de monosulfoaluminate et l'hydratation accélérée de la ferrite.

Récemment, J. Havlica et D. Roztockà (1993) (51) ont étudié la cinétique d'hydratation dans le système  $C_3A-CaSO_4-Ca(OH)_2-H_2O$  et  $CaO.Al_2O_3-CaSO_4-Ca(OH)_2-H_2O$ . Ils ont trouvé que l'augmentation des ions calcium dans la structure des aluminates cause une augmentation du pH et diminue la dissolution de cette phase, ce qui influence le degré d'hydratation des aluminates.

Après une étude microstructurale sur l'hydratation des aluminates en présence de gypse et d'hydroxyde de sodium, E.Y. Ghorab et coll. (52) ont reporté que de larges cristaux de portlandite sont presque les seuls hydrates spontanément produits et que la période

d'accélération de la courbe calorimétrique correspond à la formation d'ettringite.

### 2.7.3 Effet des sulfates sur l'hydratation des $C_3S$

Des études sur l'hydratation des alites en présence de gypse ont montré que le sulfate de calcium accélère l'hydratation du  $C_3S$  (53,54,55). Copeland et Kantro (56) reportent que l'hydratation à 1 jour est indépendante du degré de "gypsage", mais, à long terme 1 à 1,5% de  $SO_3$  donne le degré d'hydratation maximum. Bentur (57) lui aussi a reporté que la résistance à la compression et le degré d'hydratation des  $C_3S$  jusqu'à 48 heures sont indépendants du pourcentage de gypse introduit.

Jawed et Skalny ont fait des études sur l'hydratation initiale des  $C_3S$  en présence de gypse, ils ont fini par conclure que la présence de  $SO_3$  favorise la dissolution des  $C_3S$  durant la première étape d'hydratation. Le C-S-H peut inclure des ions sulfates (58).

## **2.8 Effet des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment**

Les ciments contiennent des alcalis, généralement sous formes de sulfates alcalins qui peuvent passer rapidement en solution et modifier l'état ionique de l'environnement des grains.

En effet selon Jawed et Skalny (1977) (58), les sulfates alcalins des clinkers influencent l'hydratation initiale et la prise des ciments en changeant la concentration des espèces ioniques dans la phase liquide. Ils ont montré que la solubilité élevée des sulfates alcalins engendre une baisse des ions calcium qui modifie les vitesses de nucléation et de cristallisation des produits d'hydratation.

Grzeszczyk et Kucharska (1990) (59) montrent que les sulfates alcalins, les alcalis étant de l'ordre de 0,5% de  $K_2O$  et de 0,1 à 0,2% de  $Na_2O$ , augmentent moins la consistance des pâtes de ciment fraîches que les alcalis incorporés dans les phases du clinker.

Des études effectuées par Ish-Shalom et Greenberg (1960) (60) sur l'effet des alcalis sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment montrent que les valeurs des viscosités plastiques sont comparables mais que les seuils de cisaillement sont beaucoup plus élevés pour les ciments riches en alcalis. Niel (1968) (61) a constaté que des petites additions de  $K_2CO_3$  au

béton frais abaissent l'affaissement, alors que des ajouts de plus de 5% l'augmentent.

Rechenberg et Sprung (62) ont noté que les sulfates alcalins donnent plus d'ions calcium dans la solution qu'une quantité équivalente en alcalis ajoutée comme carbonates ou comme hydroxyde. Ils ont trouvé que la concentration en ions calcium et sulfate ne dépend pas de la formation de portlandite (généralement la concentration des ions calcium diminue avec l'augmentation de celle des ions hydroxydes). Ces résultats ont été déjà reportés par Bailey et Hampson (63). Ils ont trouvé que la solution est sursaturée par rapport au gypse et non à l'hydroxyde de calcium.

Gartner et coll. (64) ont fait des études sur des ciments hydratés avec un rapport  $E/C = 0,5$ . À très jeune âge d'hydratation, ils ont trouvé que pour des ciments riches en alcalis, il y a formation de syngénite et qu'à partir de sulfate métastable comme l'hémihydrate et la langbeinite de calcium il y a formation de gypse.

Kantro et Tang ont reporté qu'un rapport sulfates alcalins /sulfate de calcium élevé a comme premier effet un retard de l'hydratation des aluminates, mais, l'hydratation du  $C_3A$  sera sévèrement accélérée, lorsque le niveau d'alcalis dans la solution sera élevé (65).

Une recherche sera nécessaire pour étudier l'effet du rapport sulfates alcalins/sulfates de calcium sur l'hydratation du ciment et le développement de résistance, dans le but de déterminer, s'il y a un optimum permettant d'obtenir une meilleure résistance tout en gardant une maniabilité adéquate.

Moir (66), Gartner et Tang (67) ont suggéré qu'un ciment fait à partir de clinker riche en langbeinite de calcium a une résistance à la compression meilleure que celle d'un ciment ayant la même quantité de  $SO_3$  avec du gypse. Une étude rigoureuse sur cet effet particulier doit être mise en place.

Une recherche sur l'influence de la forme de sulfates sur l'hydratation et l'impact de la présence de différentes formes de sulfates alcalins, du gypse et de l'hémihydrate sur la résistance à la compression en fonction de la teneur en aluminates est nécessaire, pour voir de quels facteurs dépend la résistance : de la forme de sulfate ou de la réactivité des phases du

ciment.

## **2.9 Effet des sulfates alcalins sur les propriétés physiques de la pâte de ciment:**

### **2.9.1 Introduction:**

L'effet des alcalis sur le degré d'hydratation, la nature et la morphologie des hydrates influencent les propriétés physiques et mécaniques comme le temps de prise, la fluidité (maniabilité), l'expansion, le retrait et le développement des résistances.

La littérature montre que la présence d'alcalis dans un ciment donné peut provoquer une prise rapide, une diminution de la résistance à long terme et une augmentation de l'expansion et du retrait (23).

### **2.9.2 Effet des sulfates alcalins sur la prise de la pâte de ciment**

La prise rapide des ciment riches en alcalis a été étudiée par plusieurs auteurs (68,69,70,71,72,73,74). Richartz (73) et Sprung (75) ont attribué la prise rapide à la formation de la syngénite à partir du gypse et de l'arcanite. La formation de syngénite de structure rigide diminue la quantité d'ions sulfate dans la phase liquide nécessaire pour retarder l'hydratation du  $C_3A$ . Une étude sur l'origine et l'effet de la cristallisation de la syngénite sur les propriétés physiques et mécaniques de la pâte de ciment sera enrichissante.

Luginina et coll. (71) ont trouvé que la présence de carbonate alcalins entraîne une prise rapide. Elle peut être neutralisé par l'ajout de gypse ou de phospho-gypse.

Récemment, S. Kumar et coll. (1994) (76), ont fait des études sur l'effet du pourcentage de  $SO_3$  et de la forme de sulfate (sulfate de sodium, de calcium, d'ammonium et de magnésium) sur le temps de prise et la résistance à la compression. Ils ont fini par conclure que la teneur élevée en  $SO_3$  augmente le temps de prise, alors que, la présence de sulfate de sodium le diminue, et que la présence de sulfate de magnésium affecte sévèrement la résistance à la compression.

### **2.9.3 Effet des sulfates alcalins sur la résistance à la compression**

La plupart des publications affirment que les sulfates alcalins augmentent la résistance à

la compression à jeune âge et diminuent celle à long terme.

Chatterjee (77) (1983) établit que les sulfates alcalins solubles affectent plus le développement des résistances que les alcalis incorporés dans les phases du clinker.

Selon Jawed et Skalny (78), la résistance des pâtes de ciment à 7 jours baissent avec l'augmentation de la teneur en sulfates alcalins et cette chute est accentuée à l'âge de 28 jours.

En essayant de comparer les effets des sulfates de sodium et de potassium sur les résistances à la compression des pâtes de ciment, Jawed et Skalny (78) d'une part et Strunge et coll. (1986) (79) d'autre part montrent que le sulfate de sodium cause des pertes de résistance plus marquées que le sulfate de potassium.

La baisse des résistances à long terme en présence d'alcalis peut être attribuée à un degré d'hydratation peu élevé suite à la formation d'une couche imperméable d'hydrates empêchant l'évolution de l'hydratation ou bien à la nature des produits d'hydratation (Frigione 1983) (80).

Récemment, F. J. Tang (81) dans son article sur l'optimisation des quantités et des formes de sulfates, a trouvé que la langbeinite de calcium et la syngénite sont très efficaces pour contrôler l'hydratation en bas âge du  $C_3A$  mais ne sont pas aussi efficaces que le gypse à 24 heures. Il a reporté qu'un meilleur contrôle de l'hydratation des aluminates jusqu'à 24 heures produit de façon générale de plus hautes résistances à 28 jours.



## **3 Techniques utilisées et plan d'expérience**

### **3.1 Introduction:**

Ce chapitre comporte essentiellement deux volets. Dans le premier volet, sont présentés les différentes techniques d'analyses et les essais rhéologiques utilisés pour la caractérisation des clinkers, des ciments et des coulis à savoir : l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X avant et après traitement à l'acide salicylique, l'essais de calorimétrie, la mesure de la surface spécifique, l'analyse au microscope optique, l'analyse thermique différentielle et l'analyse au microscope électronique à balayage. Le second volet décrit le plan expérimental adopté pour la réalisation des différents essais.

### **3.2 Techniques d'analyse et essais utilisés**

#### **3.2.1 Technique d'analyse**

##### **3.2.1.1 Finesse Blaine**

Il s'agit de déterminer la surface spécifique d'un ciment exprimée comme étant la surface totale en  $\text{m}^2/\text{kg}$ . L'essai consiste à mesurer le temps de passage d'un certain volume d'air sous pression à travers un échantillon de ciment de volume constant (équivalent de l'essai de perméabilité à l'air). Selon la norme ASTM C204-92, cette perméabilité est mesurée à l'aide d'un appareil de perméabilité à l'air dit appareil Blaine. Les valeurs obtenues ne sont pas absolues, mais relatives à un ciment de référence de densité et de surface spécifique connues.

##### **3.2.1.2 Sédimentométrie**

La technique de sédimentométrie est basée sur les normes ASTM D422-63 et C110 habituellement utilisées pour la détermination de la distribution granulométrique des sols.

Le principe de la méthode repose sur la loi de Stoke : la vitesse équivalente de décantation d'une particule à travers un liquide visqueux est proportionnelle à l'attraction gravitationnelle donc à la taille de la particule. Pour obtenir la distribution granulométrique des grains, il s'agit de mesurer la concentration des particules en suspension en fonction du temps.

Cette concentration peut être mesurée à l'aide d'un hydromètre. Lorsque cet hydromètre est immergé dans une solution, il s'enfonce d'une longueur  $L$  proportionnelle à la concentration des particules en suspension (densité de la suspension).

En résumé, l'essai consiste à mettre en suspension environ 50 g de ciment dans une solution d'eau distillée ou déminéralisée et d'agent dispersant et à mesurer le changement de densité de cette suspension à des intervalles spécifiques.

Les diamètres équivalents et les pourcentages passant sont calculés en appliquant la loi de Stokes relative à la vitesse de sphères en chute libre.

Le pourcentage des particules retenues sur le tamis de 80  $\mu\text{m}$  est mesuré par tamisage à sec après l'essai à l'hydromètre.

### 3.2.1.3 Analyse thermique par thermogravimétrie

La thermogravimétrie consiste à déterminer les changements de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. L'appareil utilisé est un thermogravimètre de marque SEIKO (SII) de modèle TG/DTA 320.

La technique d'analyse thermique par thermogravimétrie est celle qui décrit la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température lorsque celui-ci est chauffé ou refroidi à taux constant dans un environnement donné. D'une manière générale, pour qu'un système soit justifiable de la thermogravimétrie, il faut que les substances soumises à la pesée continue subissent une variation de masse traduisant l'évolution de ce système.

Lors d'une analyse thermogravimétrique dynamique, l'élévation de température ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) imposée aux échantillons soumis à la pesée continue, peut parfois atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Il est alors indispensable que les substances ainsi échauffées ne se volatilisent pas de façon appréciable. Généralement, la diminution de la masse d'un échantillon chauffé est due à sa perte d'eau, de  $\text{CO}_2$  ou d'autres constituants volatiles.

#### 3.2.1.4 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre qui a servi à l'analyse des échantillons est un RIKAGU de modèle D/MAX, série B et l'anticathode est en cuivre. Le dispositif est sans monochromateur, mais il est muni d'un filtre de nikel.

La diffraction des rayons X constitue une bonne technique d'analyse des phases majeures et des hydrates qui se forment lors de l'hydratation du ciment.

Le rayonnement X s'obtient en bombardant une anode métallique (anticathode) par un flux d'électrons rapides. Ceux-ci sont issus d'une cathode portée à haute température, les deux électrodes étant placées dans le vide et étant soumises à une différence de potentiel de quelques dizaines de kVolts

Avant d'effectuer une diffraction des rayons X des ciments, il faut s'assurer que le matériau est suffisamment broyé en poudre fine de grosseur comprise entre 10 et 30 micromètres, puis placé dans un porte-échantillon où il offre une face plane au rayonnement.

Chaque cristal ayant des distances de plans réticulaires et des intensités diffusées caractéristiques, elles pourront être utilisées pour son identification.

L'interprétation des spectres de diffraction des rayons X est souvent difficile et complexe à cause du chevauchement des pics. En outre, les pics ont parfois subi une translation à la suite de substitutions au niveau des réseaux cristallins et de la formation de solutions solides.

#### 3.2.1.5 Microscope optique (MO)

Dans l'industrie du ciment, la microscope optique est un moyen de contrôle de la qualité des clinkers. Elle apporte des renseignements sur la nature de la cuisson, la réactivité des phases du clinker et la nature minéralogique d'autres matériaux entrant dans la composition du clinker.

Les échantillons de fractures fraîches de clinker sont d'abord imprégnés dans de l'epoxie puis sciés et polis. L'échantillon poli est alors attaqué par l'acide salicylique afin de différencier les phases.

Il existe deux modes d'observation en microscope optique : en lumière transmise et en lumière réfléchie. Étant donné que la majorité des phases du clinker possède un coefficient de réflexion semblable en lumière polarisée, on a donc sélectionné l'acide salicylique, comme agent d'attaque qui permet de différencier les différentes phases des clinkers.

### 3.2.1.6 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique utilisé est un JOEL de modèle JSM 840A couplé à un détecteur à dispersion d'énergie EDX LINK 10000.

Le microscope électronique à balayage (MEB), utilise les informations provenant des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, il comprend quatre parties essentielles à savoir; une colonne ayant un canon à électron, une chambre de l'échantillon, un système de pompage qui permet d'éviter la dispersion et l'absorption des électrons et une unité électronique de contrôle.

Son principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière qui consiste à bombarder un faisceau d'électrons sur une cible (matière). Suite à cette interaction, plusieurs types de signaux et d'électrons sont émis par l'échantillon :

- Les électrons secondaires : Ils permettent de sélectionner facilement des grossissements allant de 20 X à 100 000 X, pour observer des fractures ou des sections polies de clinker avec une profondeur de champ beaucoup plus grande que celle du microscope optique, créant ainsi un effet tridimensionnel.
- Les électrons rétrodiffusés : La technique de l'image en électrons rétrodiffusés utilise un autre type d'électrons émis par l'échantillon proportionnellement à son numéro atomique Z. Dans le domaine des ciments, l'image en électrons rétrodiffusés sert surtout à l'étude de la matrice interstitielle.
- Rayon X : La microanalyse X est un moyen d'analyse microstructurale très utile, en utilisant cette technique conjointement avec le microscope optique, on peut identifier aussi bien des phases majeures que les composés mineurs du clinker ou du coulis de ciment.

### 3.2.1.7 Calorimétrie

L'hydratation du ciment portland est un processus exothermique. Selon la température, le rapport eau/ciment, la taille des particules et la composition, l'intensité de la chaleur libérée varie en fonction du temps.

L'analyse calorimétrique est utilisée pour déterminer la chaleur d'hydratation d'un matériau hydraulique. Plus l'intensité de la réaction chimique sera élevée, plus la chaleur dégagée sera importante. C'est ainsi que le degré d'hydratation pourra indirectement être déterminé en mesurant la variation de température causée par la chaleur libérée.

La mesure du flux thermique renseigne sur la vitesse d'hydratation, il permet d'estimer la cinétique d'hydratation ce qui nous aide à prédire les principales réactions chimiques lorsqu'on l'utilise conjointement avec d'autres techniques expérimentales.

L'appareil de mesure est un calorimètre adiabatique. Ce type de calorimètre permet d'enregistrer l'augmentation de la température de l'échantillon à la suite de la réaction d'hydratation dans des conditions adiabatiques.

### 3.2.1.8 Temps de prise

L'essai consiste à placer un échantillon de mortier dans un contenant de forme cylindrique et de dimensions 150 mm de diamètre et de 150 mm de hauteur, puis de mesurer, en fonction du temps d'hydratation, l'enfoncement d'aiguilles de dimension et de masse connues dans l'échantillon. La valeur obtenue est multipliée par un facteur dépendant des dimensions de l'aiguille à enfoncer.

## **3.2.2 Essais rhéologiques**

### 3.2.2.1 Viscosimètre rotatif

La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre qui permet d'évaluer en continu la viscosité tout en augmentant la vitesse de rotation d'un cylindre immergé dans le coulis. Il existe de nombreux types de viscosimètre reposant sur des principes divers. Le viscosimètre à cylindres coaxiaux semble le mieux adapté aux mesures de la viscosité des pâtes de ciment. Il

s'agit d'immerger un cylindre en rotation dans un coulis de ciment placé dans un récipient cylindrique et de mesurer le moment résistant du coulis.

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil à cylindres coaxiaux possédant 12 vitesses de rotation. Le coulis de ciment placé entre les deux cylindres exerce une force de frottement qui se traduit par un moment de cisaillement proportionnel à la viscosité du coulis, aux dimensions des cylindres et au taux de cisaillement qui est déduit de la vitesse de rotation.

Cet appareil permet de mesurer les viscosités apparentes et plastiques du coulis ainsi que le taux de cisaillement et l'éventuelle présence de thixotropie.

### 3.2.2 2 Mini cône d'affaissement

L'essai au mini cône d'affaissement est inspiré du principe du cône d'affaissement utilisé pour la caractérisation du béton. Il s'agit de mesurer le diamètre d'étalement d'un certain volume de coulis placé dans le mini cône sur une plaque en Plexiglas. Des études (81) ont montré qu'il existe une corrélation entre l'affaissement du coulis ou du béton et le seuil de cisaillement. Le mini cône d'affaissement a un diamètre supérieur de 19 mm, un diamètre inférieur de 38 mm et une hauteur de 57 mm. Les dimensions de ce mini cône sont proportionnelles à celles des cônes utilisées pour le béton (norme ASTM C-143).

Le mini cône d'affaissement est généralement utilisé pour étudier l'évolution de la maniabilité du coulis, en fonction du temps. Ceci implique la mesure du diamètre d'étalement du coulis sur la plaque à différents intervalles de temps après la préparation du coulis (10, 20, 30, 40, 60, 90 et 120 minutes)

## **3.3 Programme Expérimental**

### 3.3.1 Synthèse des sulfates

C'est la synthèse de quelques formes de sulfate tel que : la syngénite, la langbeinite de calcium et l'aphtitalite

L'analyse par DRX des différentes formes synthétisées a été effectuée dans le but de voir l'intégrité du produit obtenus.

### 3.3.2 Broyage du clinker

Avant le broyage, les clinkers ont été concassés dont le but d'obtenir des particules de dimension inférieure à 10 mm.

Le broyage a été effectué à l'aide de deux broyeurs à boulets: Le premier est constitué de deux chambres de capacité 1 kg chacune, la température de broyage est d'environ 100 °C. Ce broyeur a été utilisé pour la préparation de la première série de ciment. Le deuxième constitué d'une chambre cylindrique à axe horizontal d'une capacité de 20 kg et caractérisé par une température de broyage ne dépassant pas les 60 °C, a été utilisé pour la préparation des séries de ciment 2, 3, 4 et 5

Le broyage du ciment a été effectué de façon à obtenir une finesse Blaine constante. En effet, il n'y a pas de variation importante entre les finesse obtenues.

Pour éviter la déshydratation du gypse pendant le broyage, on a procédé à des refroidissements après 5 minutes de broyage, de façon à garder une température inférieure à 80 °C.

### 3.3.3 1<sup>re</sup> Étape : Étude de l'influence de chaque forme de sulfate sur l'hydratation du ciment.

À partir de deux clinkers (K01 et K02), on a fixé une teneur théorique en  $\text{SO}_3$  à 3.0% Deux séries de ciments ont été préparées comme l'indiquent la figure 3.1. Différents essais et analyses ont été effectués pour voir l'influence de chaque forme de sulfate sur l'hydratation en fonction de la forme du  $\text{C}_3\text{A}$  (cubique ou mélange de cubique et orthorhombique).

Dans le but de comparer l'effet de chaque forme de sulfate sur l'hydratation du ciment en fonction du pourcentage de  $\text{C}_3\text{A}$  on a préparé une troisième série de ciments avec un clinker caractérisé par un teneur de 9% en  $\text{C}_3\text{A}$  (fig. 3.1).

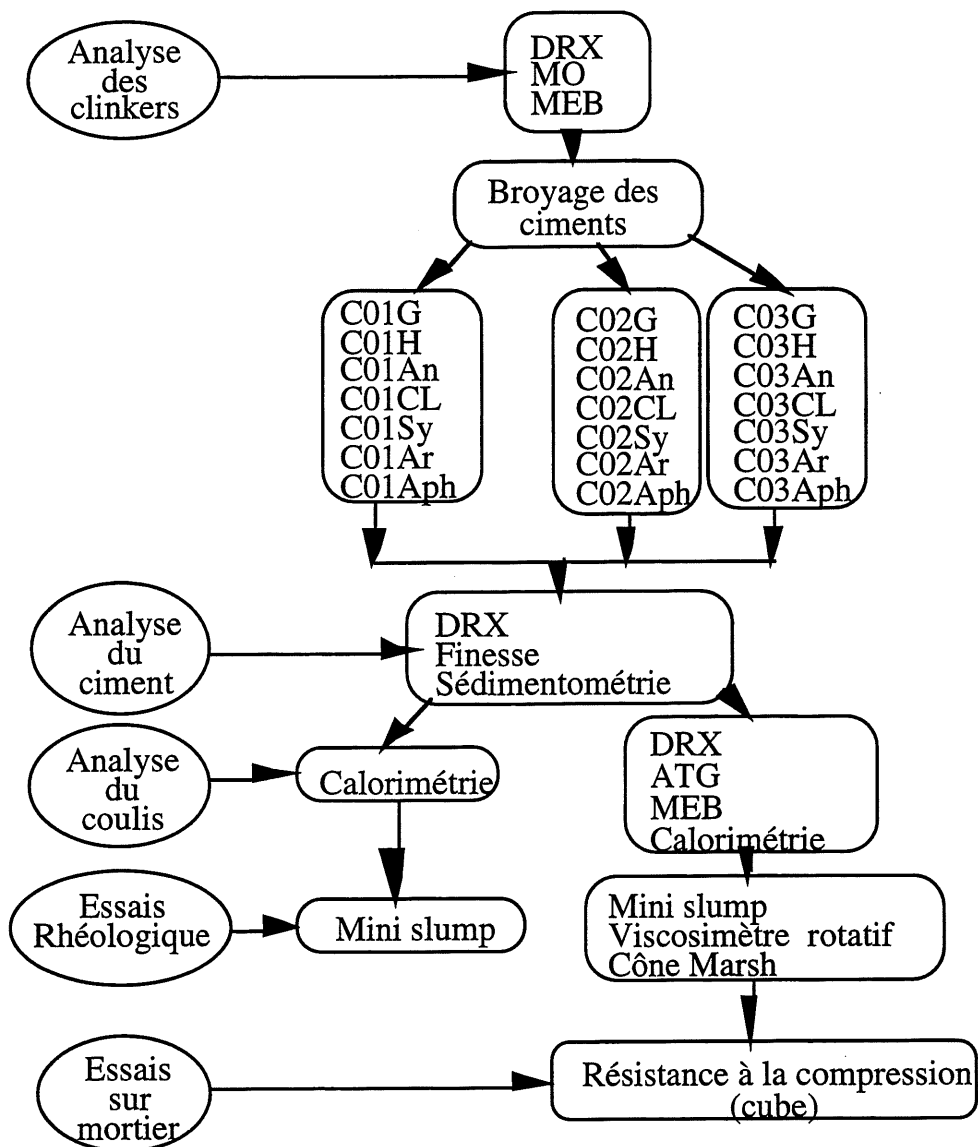


Figure 3.1<sup>1</sup> : Organigramme d'essais pour l'étude de l'influence de la forme de sulfates sur l'hydratation du ciment

<sup>1</sup>

C01: Ciment produit à partir du clinker K01  
 C02: Ciment produit à partir du clinker K02  
 C03: Ciment produit à partir du clinker K03  
 G: Gypse, H: Hémihydrate, An: Anhydrite, CL: Calcium langbeinite, Sy: Syngénite, Ar: Arcanite, Aph: Aphtitalite



### 3.3.4 2<sup>e</sup> étape : Étude de l'influence de chaque forme de sulfate alcalins sur

#### l'hydratation du ciment en présence de gypse et d'hémihydrate avec un taux d'alcalis constant.

L'existence de plusieurs formes de sulfates dans les ciments commerciaux et le fait d'avoir des interactions entre eux, nous a poussé à faire des combinaisons entre différentes formes de sulfate.

Le but de cette partie de l'étude est de vérifier l'effet de différents types de sulfates alcalins sur l'hydratation initiale du ciment, en présence de gypse et d'hémihydrate habituellement broyés avec le clinker pour former le ciment.

Les résultats obtenus dans la première étape seront influencés par le taux d'alcalis venant du sulfate alcalin ajouté. Pour cette étape, il est nécessaire de fixer un taux d'alcalis équivalents pour tous les ciments produits.

On a procédé avec l'ajout d'une forme de sulfate jusqu'à obtenir 1,2% de  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ; puis, on a ajouté le gypse et l'hémihydrate (combinaison de 40 et 60% respectivement) jusqu'à obtenir le taux de  $\text{SO}_3$  fixé. Deux séries ont été étudiées (fig. 3.2):

- \* La série 4 formée à partir du clinker K02 avec une quantité de  $\text{SO}_3$  de 3 %.
- \* La série 5 formée à partir du clinker K03 avec une quantité de  $\text{SO}_3$  de 4,5 %.

Cette étude a été effectuée avec deux rapports  $E/C=0,50$  et  $E/C=0,30$ . Pour le rapport  $E/C=0,30$  l'utilisation d'un superplastifiant est nécessaire.

### 3.3.5 Méthodes utilisées

#### 3.3.5.1 Étude sur coulis

Cette étude est réalisée dans le but de mettre en évidence, l'influence de chacune des formes présentes (seul ou en présence de gypse et d'hémihydrate) sur la cinétique d'hydratation, les produits d'hydratation, la microstructure et la rhéologie des coulis de ciment. Lors de chaque analyse nous avons maintenu constante la finesse des ciments de façon à éviter l'introduction de facteurs autres que ceux dus à la forme de sulfates introduites.

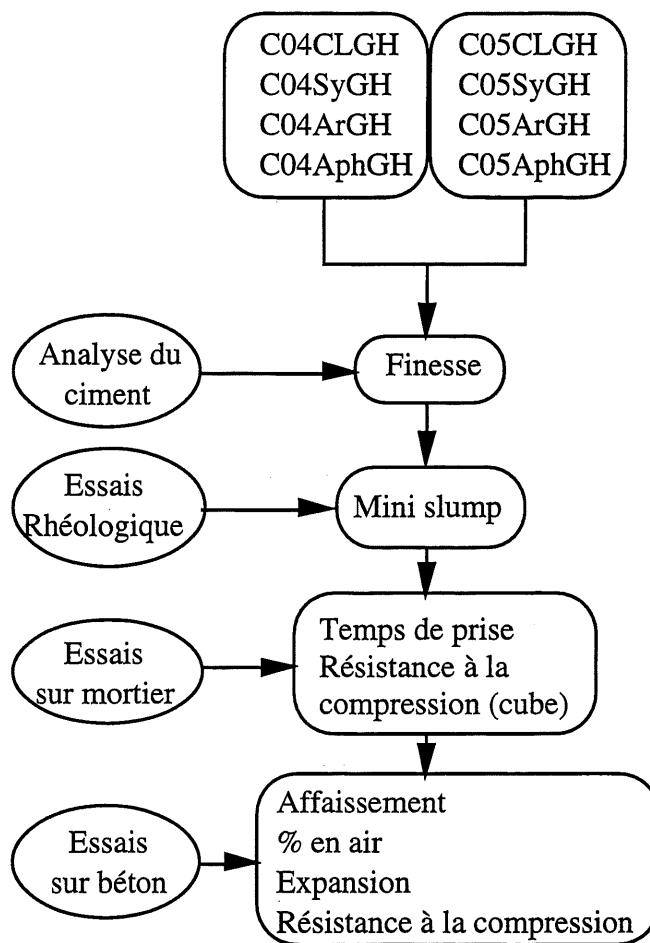


Figure 3.2<sup>2</sup> : Organigramme des essais sur l'effet des sulfates alcalins sur l'hydratation du ciment en présence du gypse et d'hémihydrate.

### 3.3.5.2 Étude sur mortier

Étant donné l'influence que peut avoir l'ajout de différentes formes de sulfates sur la réactivité des ciments et notamment sur le comportement physique et mécanique du béton, nous avons jugé nécessaire d'étudier les résistances mécaniques à jeune âge et à long terme, ainsi que les temps de prise initial et final sur des mortiers.

<sup>2</sup>

C04: Ciment à partir du clinker K02  
C05: Ciment à partir du clinker K03

#### 3.3.5.3 Étude sur béton

Les essais sur béton ont été faits pour mettre en évidence le comportement à très court terme des ciments avec sulfates alcalins au niveau des bétons. L'évaluation de la maniabilité des bétons avec des mesures d'affaissement entre 10 et 15 minutes d'hydratation a été nécessaire. Des essais de résistance à la compression à 1, 7 et 28 jours ont été effectués afin d'étudier la variation des caractéristiques mécaniques en fonction de la forme de sulfates alcalins qui ont été introduits dans le béton.

## 4 Matériaux et normes utilisés

### 4.1 Matériaux utilisés

#### 4.1.1 Clinkers

Trois types de clinker ont été choisis: Deux (K01 et K02) ayant une teneur en  $C_3A$  de 6% mais qui diffèrent par la forme de  $C_3A$  qu'ils contenaient (mélange de cubique et orthorhombique pour le clinker K01 et cubique pour le clinker K02 ) et un autre (K03) ayant une teneur en  $C_3A$  de 9%.

Les teneurs en alcalis équivalent des clinkers K01, K02 et K03 sont respectivement 0,8%, 0,51% et 0,61%. Quant à leur teneur en  $SO_3$ , elles sont égales respectivement à 0,8%, 0,6% et 0,78%.

Les compositions chimique et la composition de Bogue des trois clinkers sont présentées dans le tableau 4.1 ci dessous.

Tableau 4.1 : Compositions chimique et minéralogique des clinkers K01, K02 et K03.

	K01	K02	K03
<u>Composition chimique:</u>			
Silice ( $SiO_2$ )	21,3	21,99	22,22
Alumine ( $Al_2O_3$ )	4,6	4,05	4,35
Oxyde de Fer ( $Fe_2O_3$ )	4,0	3,02	1,75
Chaux ( $CaO$ )	65,3	65,9	66,33
Magnésie ( $MgO$ )	2,2	2,82	2,92
Anhydride sulfurique ( $SO_3$ )	0,8	0,6	0,78
$Na_2O$	0,25	0,34	0,30
$K_2O$	0,92	0,26	0,46
$Na_2O$ équivalent <sup>1</sup>	0,80	0,51	0,61
<u>Composition de Bogue:</u>			
Silicate tricalcique ( $C_3S$ )	65	70	69
Silicate bicalcique ( $C_2S$ )	12	11	11
Aluminate tricalcique ( $C_3A$ )	6	6	9
Ferro-Aluminate ( $C_4AF$ )	12	9	5
Perte au feu	0,5	0,4	0,3
Chaux libre	0,6	1,4	0,5

<sup>1</sup>  $Na_2O$  éq. =  $Na_2O$  (%) + 0,658  $K_2O$

#### 4.1.2 Différentes formes de sulfates

Deux principaux groupes ont été étudiés:

##### Les sulfates de calcium

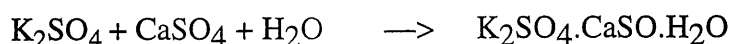
- Gypse de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hémihydrate de formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- Anhydrite soluble de formule  $\text{CaSO}_4$

##### Les sulfates alcalins

- Le sulfate double de potassium et de calcium: La langbeinite de calcium de formule  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
- Le sulfate double de potassium et de sodium: L'aphtitalite de formule  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- La syngénite de formule  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Le sulfate de potassium: l'arcanite de formule  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

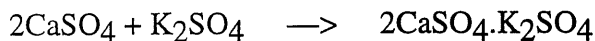
##### Préparation des sulfates alcalins:

La syngénite: Elle se forme selon la réaction:



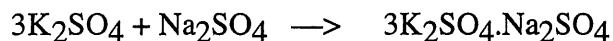
On fait dissoudre du sulfate de potassium dans de l'eau à 25°C, puis on ajoute du sulfate de calcium progressivement tout en agitant. Le séchage se fait à l'air libre pendant plusieurs jours.

La langbeinite de calcium: Il a été préparé à partir d'un mélange d'une mole de sulfate de potassium et de deux moles de sulfate de calcium. Après malaxage à sec durant deux heures le mélange est mis dans le four à 1000°C pendant une heure. Le produit est obtenu selon la réaction:



L'aphtitalite: Elle a été préparée à partir d'un mélange de trois moles de sulfate de potassium et d'une mole de sulfate de sodium. Après malaxage à sec durant deux heures le mélange est mis dans le four à 1000°C pendant une heure. Le produit est obtenu selon la réaction:

mélange est mis dans le four à 1000°C pendant une heure. Le produit est obtenu selon la réaction:



Tous les produits synthétisés ont été contrôlés par DRX, les diagrammes de diffraction sont présentés à la figure 4.1.

Le gypse, l'hémihydrate, l'anhydrite et l'arcanite ont été pris du laboratoire du département de génie civil de l'Université de Sherbrooke.

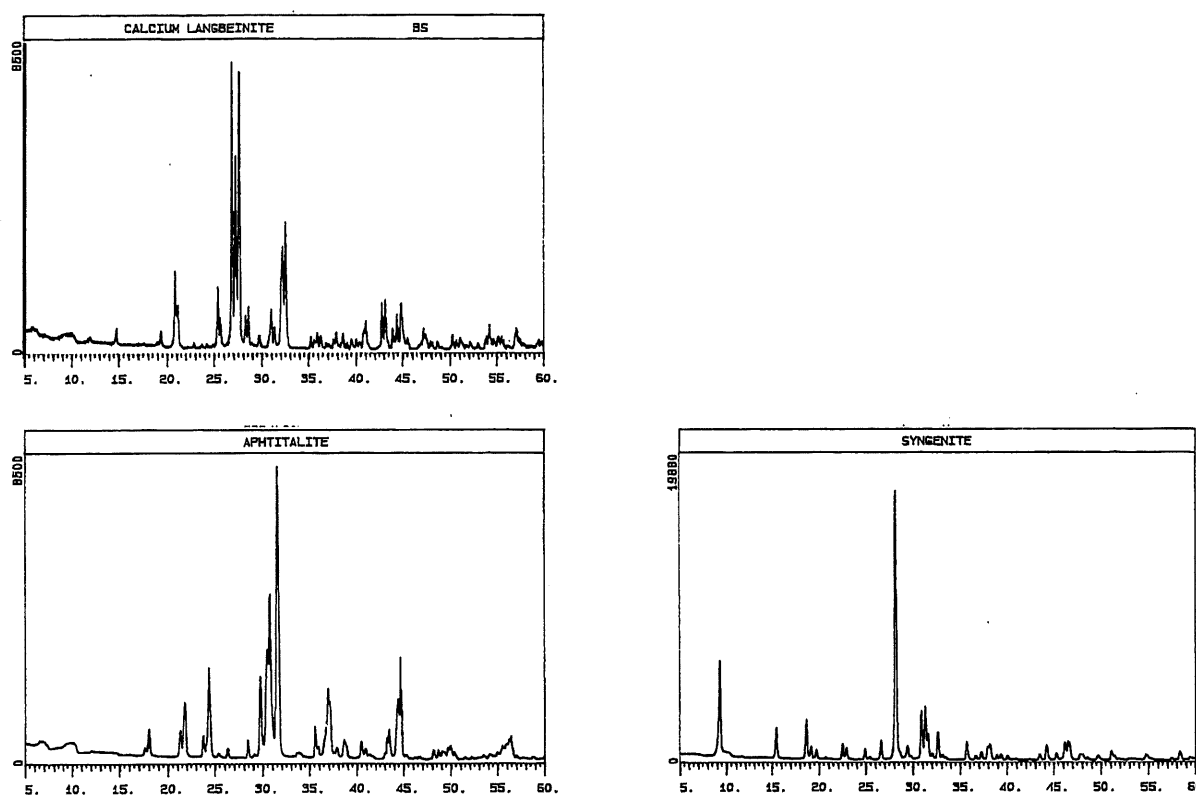


Figure 4.1: Spectres de diffraction des rayons X du calcium langbeinite, de la syngénite et de l'aphtitalite

#### 4.1.3 Les ciments

À partir des trois clinkers choisis, cinq séries forment un ensemble de 29 ciments dont les caractéristiques sont mentionnées dans les tableaux 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 et 4.6. Les courbes granulométriques des ciments des séries 1, 2 et 3 sont présentées à la figure 4.2.

Tableau 4.2 : Première série de ciments formés à partir du clinker K01.

Ciment	SO <sub>3</sub> (%)	Finesse (m <sup>2</sup> /kg)	DS <sup>2</sup> (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>éq</sub> (%)
C01G	3,0	370	305	0,8
C01H	3,0	355	303	0,8
C01An	3,0	355	302	0,8
C01CL	3,0	349	173	1,38
C01Sy	3,0	346	143	1,67
C01Arc	3,0	364	93	2,54
C01Aph	3,0	356	93	2,51

Tableau 4.3 : Deuxième série de ciments formés à partir du clinker K02

Ciment	SO <sub>3</sub> (%)	Finesse (m <sup>2</sup> /kg)	DS (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>éq</sub> (%)
C02G	3,0	369	454	0,51
C02H	3,0	351	454	0,51
C02An	3,0	361	454	0,51
C02CL	3,0	349	206	1,13
C02Sy	3,0	349	162	1,44
C02Arc	3,0	366	99	2,37
C02Aph	3,0	365	99	2,37

Tableau 4.4 : Troisième série de ciments formés à partir du clinker K03

Ciment	SO <sub>3</sub> (%)	Finesse (m <sup>2</sup> /kg)	DS (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>éq</sub> (%)
C03G	4,5	359	578	0,61
C03H	4,5	366	578	0,61
C03An	4,5	361	578	0,61
C03CL	4,5	360	222	1,57
C03Sy	4,5	360	171	2,04
C03Arc	4,5	370	100	3,48
C03Aph	4,5	372	100	3,48

Tableau 4.5 : Quatrième série de ciments formés à partir du clinker K02

Ciment	SO <sub>3</sub> (%)	Finesse (m <sup>2</sup> /kg)	DS (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>éq</sub> (%)
C04ArGH: Ar 19,4g G 13g H 16,4g K02 951,2g	3,0	367	194	1,2
C04SyGH: Sy 36,5g G 5,0g H 6,5g K02 952g	3,0	364	194	1,2
C04CLG: CL 44,6g K02 955,4g	3,0	361	210	1,2
C04AphH: Aph 18,5g G 12,5g H 16,3g K02 952,7g	3,0	359	194	1,2

Tableaux 4.6 : Cinquième série de ciments formés à partir du clinker K03

Ciment	SO <sub>3</sub> (%)	Finesse (m <sup>2</sup> /kg)	DS (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>éq</sub> (%)
C05ArGH : Ar 16,8g G 23,0g H 34,5g K03 925,7g	4,5	378	290	1,2
C05SyGH : Sy 31,7g G 17,0g H 25,3g K03 926g	4,5	381	290	1,2
C05CLGH : CL 43,1g G 11g H 16,5g K03 929,4g	4,5	383	290	1,2
C05AphGH : Aph 16,1g G 23g H 34,1g K03 926,8	4,5	374	290	1,2



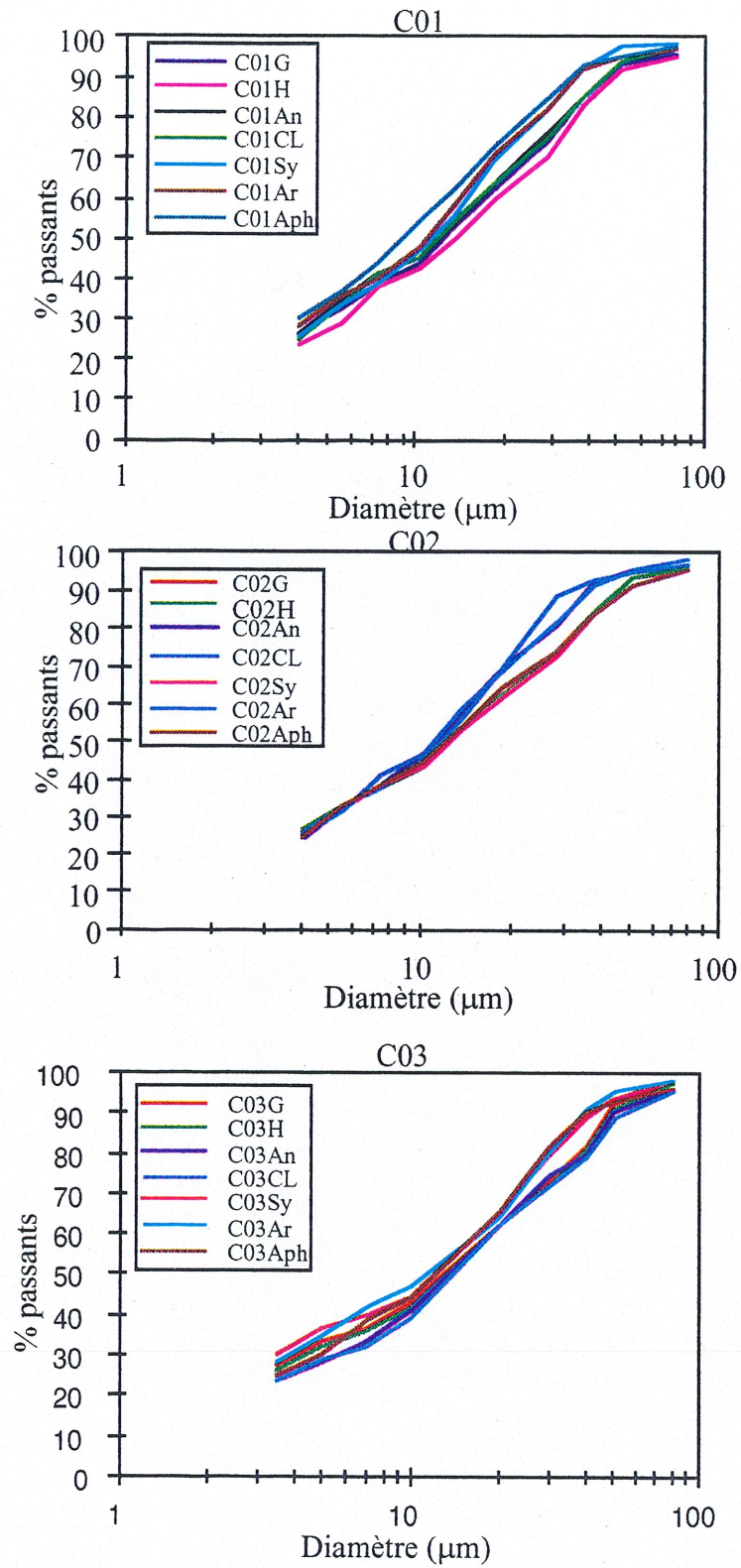


Figure 4.2 : Courbes granulométriques des ciments des séries 1, 2 et 3.

En plus des cinq séries de ciments formés on a utilisés un ciment de type 10 industriel comme référence pour comparer les résultats obtenus. La composition chimique de ce ciment est présentée dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Compositions chimique et minéralogique du ciment de référence

Composition chimique:		Composition de Bogue:	
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	21,10	Silicate tricalcique ( $\text{C}_3\text{S}$ )	51
Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	4,39	Silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ )	22
Oxyde de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}$ )	32,63	Aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ )	7
Chaux ( $\text{CaO}$ )	61,81	Ferro-Aluminate ( $\text{C}_4\text{AF}$ )	8
Magnésie ( $\text{MgO}$ )	3,35	$\text{CaSO}_4$	4
Anhydride sulfurique ( $\text{SO}_3$ )	2,55	$\text{Na}_2\text{O}$ équivalent	0,73
Alcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0,23		
Alcalis ( $\text{K}_2\text{O}$ )	0,76		
Perte au feu	3,25		
Chaux libre			

#### 4.1.4 Granulats fins

Le sable utilisé pour la fabrication des bétons est d'origine naturelle. La distribution granulométrique de ce sable est présentée au tableau 4.8 de même que le fuseau normalisé des sables à béton exigé par la norme CAN3-A23.1-M77.

Tableau 4.8 : Distribution granulométrique du sable et du fuseau normalisé

Ouverture du tamis	Pourcentage passant	
	Sable	Fuseau normalisé
5 mm	100	100-94
2,5 mm	86	100-80
1,25 mm	71	90-50
630 $\mu\text{m}$	54	66-24
315 $\mu\text{m}$	30	34-10
160 $\mu\text{m}$	8	10-2
80 $\mu\text{m}$	1,3	-
Module de finesse	2,5	

#### 4.1.5 Gros granulats

Pour cette étude, le gros granulat est un calcaire métamorphique, ayant un diamètre nominal de 14 mm. Les répartitions granulométriques et les fuseaux normalisés des gros granulats sont présentées au tableau 4.9

Tableau 4.9: Distribution granulométrique des gros granulats et fuseaux normalisés

Ouverture du tamis (mm)	Pourcentage passant (%)	
	Pierre Ø14	Fuseau normalisé (5-20)
28	100	100
20	100	100-90
14	90	-
10	50	60-25
5	3	10-0
2,5	2	5-0
1,25	1,6	-

#### 4.1.6 Superplastifiant

Le superplastifiant utilisé lors de la confection des coulis, mortiers et bétons est un sel de sodium obtenu par condensation de formaldéhyde et de naphthalène sulfonate. Sa fiche technique, telle que fournie par la compagnie de production, est présentée dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant

Apparence	Liquide brun foncé
Extraits secs	42,5±1,5%
Solides actifs	40,0±1,5%
Sel inorganique	2,5±0,5%
pH d'une solution à 10%	8,0±0,5
Densité relative à 25°C	1,22±0,22%
Nature ionique	Anionique
Solubilité dans l'eau	Instantanée

## 4.2 Essais et normes

### 4.2.1 Confection des mortiers

Les mortiers sont fabriqués conformément à la norme ASTM C109 à l'aide d'un malaxeur Hobart. Le granulats fin utilisé est le sable d'Ottawa, les préparations effectuées sont conformes à la norme ASTM C305. Les moules utilisés pour le prélèvement des éprouvettes sont métalliques, de forme cubique de 50 mm de côté.

### 4.2.2 Confection des bétons

Le malaxage a été effectué à l'aide d'un malaxeur à cuve horizontale, muni de 4 ailettes tournant sur elles-mêmes. Il est important de rester en deçà de la capacité du malaxeur qui est de 80 kg. De cette façon, on est assuré d'avoir une bonne homogénéité du mélange.

Le protocole d'introduction des différents ingrédients est comme suit :

- 1) Déverser le sable dans le malaxeur et homogénéiser pendant 30 secondes
- 2) Prélever environ 500g de sable afin de déterminer son humidité, et faire s'il y a lieu,

les corrections nécessaires sur les quantités d'eau et du sable.

- 3) Ajout du gros granulats et de 50% d'eau (malaxage 30 secondes)
- 4) Ajout de liant et malaxage jusqu'à 3 minutes
- 5) Repos 2 minutes, malaxage principal (3 minutes)

Remarque: Pour le rapport E/C=0,38, le superplastifiant est dilué dans l'eau de gâchage

### 4.2.3 Essais sur béton frais

#### • Détermination de l'affaissement

Les essais de détermination de l'affaissement ont été faits conformément à la norme ACNOR A23.2-5C. Les mesures ont été prises à 10 mm près.

#### • Masse volumique

Elle a été déterminée pour les mélanges de bétons en conformité avec la norme ACNOR A23.2-6C

- Teneur en air

La teneur en air a été déterminée par mesure du changement volumétrique dû à un changement de pression comme stipulé par la norme ACNOR A23.2-4C.

#### 4.2.4 Prélèvement des échantillons

L'échantillonnage des cylindres de béton est effectué conformément à la norme CAN3-A23.2-3C. Les moules utilisés sont en PVC, de forme cylindrique creuse, ayant pour dimensions internes 100 mm de diamètre et 200 mm de hauteur, et sont légèrement enduits d'huile.

#### 4.2.5 Mode de mûrissement

Après avoir placé le béton dans les moules, on recouvre leur surface supérieure de plaques de plastique rigide afin d'éviter les risques d'évaporation et/ou de condensation lors de la première phase de mûrissement des échantillons. Ces échantillons sont ainsi conservés à la température du laboratoire (18 à 20°C) jusqu'au démoulage après 24 heures. Une fois démoulés, ils sont immergés dans des bacs contenant de l'eau saturée en chaux jusqu'à la période des essais.

#### 4.2.6 Coiffage des éprouvettes

L'ensemble des cylindres utilisés pour les essais de résistance en compression simple ont été coiffés à l'aide d'un matériau à base de soufre. Le coiffage permet d'obtenir des surfaces planes et parallèles et donc une répartition des contraintes de chargement plus uniforme.

#### 4.2.7 Essais sur béton durci (Résistance en compression)

La détermination de la résistance à la compression du béton a été effectuée selon la norme ACNOR A23.2-9C, sur des cylindres 100\*200 mm. Les résultats obtenus à 1, 3, 7 et 28 jours représentent la moyenne de trois échantillons. Nous avons utilisé une presse hydraulique dont la capacité maximale est de 6600 kN pour l'écrasement des cylindres, le taux de chargement appliqué est compris entre 35 et 40 N/min.

## 5 Étude de l'effet de la forme de sulfate sur l'hydratation du ciment

### 5.1 Analyses des clinkers

La comparaison des analyses chimiques des trois clinkers (Tableau 4.1) montre que les clinkers K01 et K02 ont la même quantité de  $C_3A$  (6%), qu'il n'y a pas une grande différence entre les quantités de silicates ( $C_2S$  et  $C_3S$ ) et que la quantité de  $C_4AF$  du K01 est supérieure à celle du K02. Le clinker K03 est caractérisé par un teneur en  $C_3A$  de 9% et une quantité de  $C_4AF$  de 5%.

Les spectres de diffraction des rayons X des trois clinkers sont pratiquement identiques. Toutefois, après dissolution sélective des phases silicatées par traitement des clinkers à l'acide salicylique, on a détecté des différences pertinentes.

Les spectres des trois clinkers traités à l'acide salicylique pour la dissolution des silicates (fig. 5.1) révèlent que dans le clinker K01 le  $C_3A$  est sous forme de mélange cubique et orthorhombique, tandis que pour K02 et K03 le  $C_3A$  est sous forme cubique (fig. 5.1 et 5.2).

On remarque que l'arcanite et l'aphtitalite sont les seuls sulfates alcalins qu'on détecte dans les clinkers K01, K02 et K03 (fig. 5.1).

La figure 5.3 montre la répartition par microscopie optique des cristaux d'alite et de bélite dans le clinker K01, on remarque qu'il y a très peu de bélite, beaucoup d'alite et de bélite secondaire.

Sur les photos du clinker K02 prises au microscope optique, on peut remarquer la répartition des cristaux d'alite et de bélite dans le clinker, une grande quantité de bélite secondaire et des bélites dendritiques (Fig. 5.4 et 5.5). Le clinker K03 contient lui aussi des bélites secondaires (fig. 5.6 et 5.7).

L'analyse au microscope électronique à balayage montre des grains hexagonaux d'alite dont les arrêtes sont assez prononcées, des grains de bélite arrondis de dimension 15 à 30  $\mu\text{m}$ . On remarque également la présence de bélite secondaire en faible quantité (fig. 5.8, 5.9 et 5.10).

De plus, nous avons constaté quelques dépôts de sulfates alcalins et de chaux libre à la surface des grains d'alite et de bélite (fig. 5.11 et 5.12).

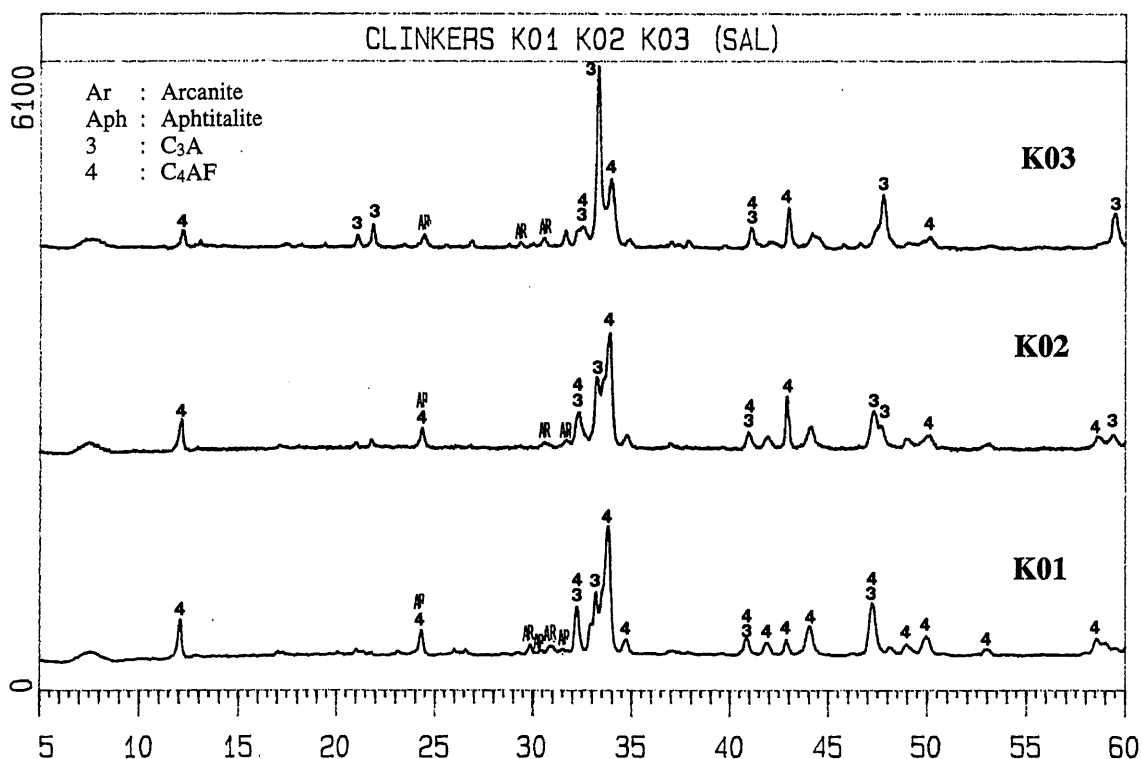


Figure 5.1 : Spectres de diffraction des rayons X des clinkers K01, K02 et K03 après traitement à l'acide salicylique

## 5.2 Analyse des ciments

L'analyse des ciments a été effectuée uniquement par diffraction des rayons X après traitement à l'acide salicylique. Les spectres se différencient par la forme des sulfates introduits. Les spectres du C01G montrent qu'il y a eu déshydratation du gypse en hémihydrate (fig. 5.13, 5.14 et 5.15), toutefois, cette déshydratation est faible dans le ciment C02G.

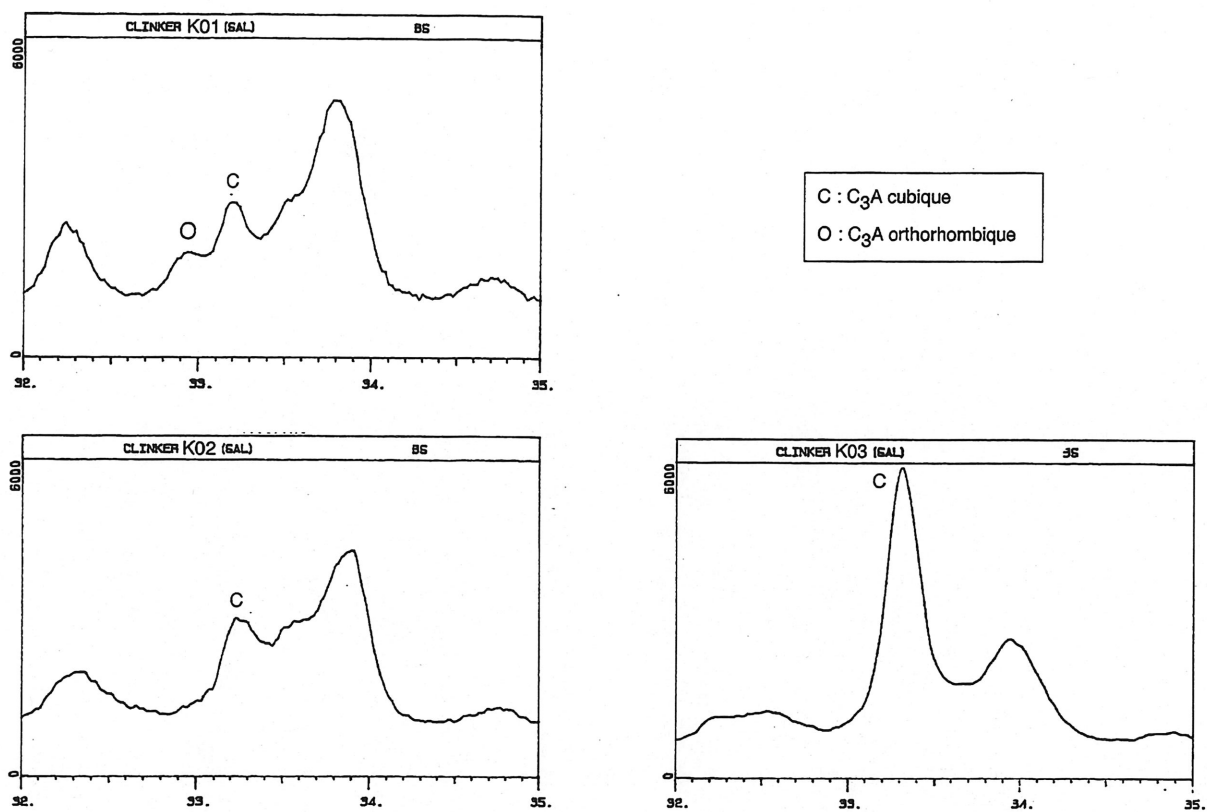


Figure 5.2: Forme de C<sub>3</sub>A dans les clinkers K01, K02 et K03

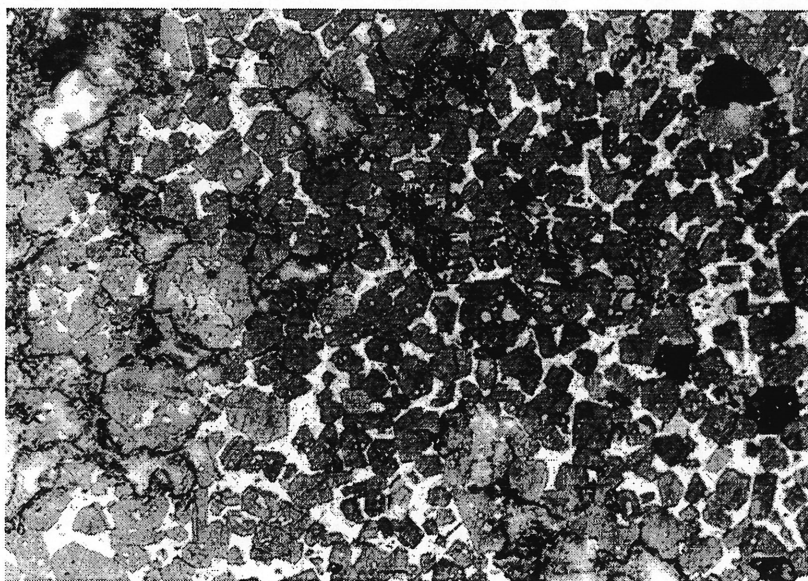


Figure 5.3 : Répartition de l'alite et de la bélite dans le clinker K01 (MO)



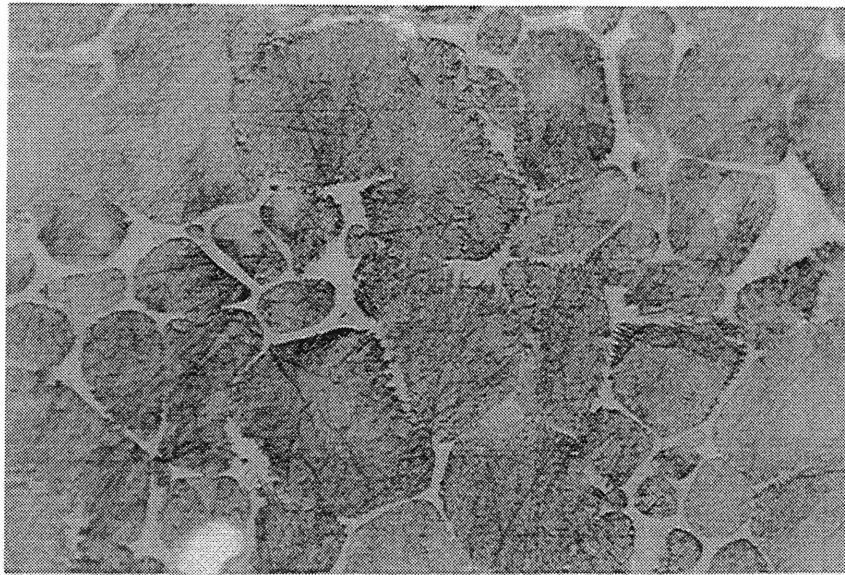


Figure 5.4 : Bélite dendritique dans le clinker K02 (MO)

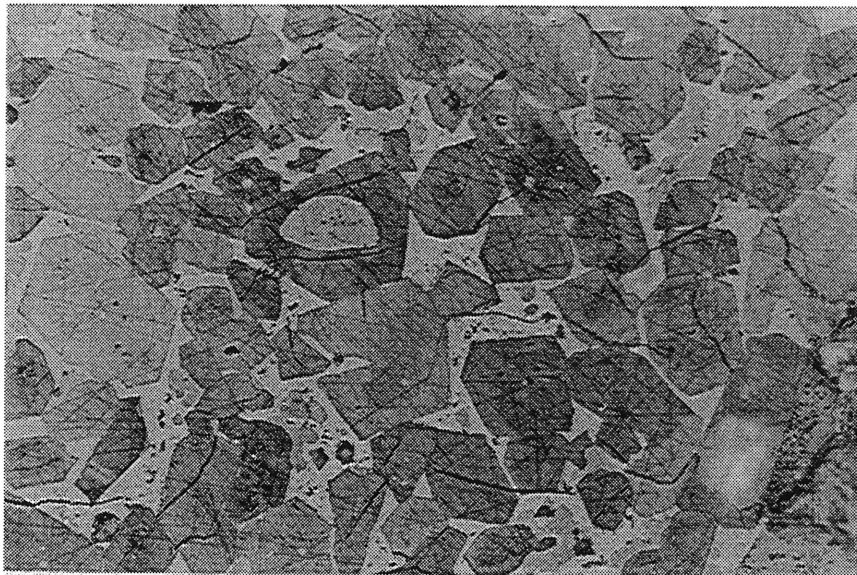


Figure 5.5: Gros cristal de bélite secondaire dans le clinker K02 (MO)

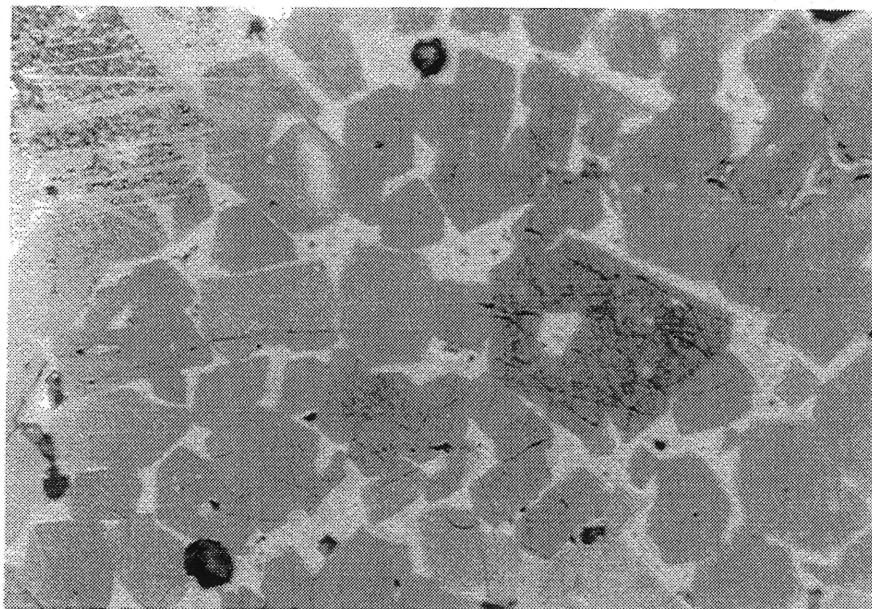


Figure 5.6: Repartition de l'alite et de la bélite dans le clinker K03 (MO)

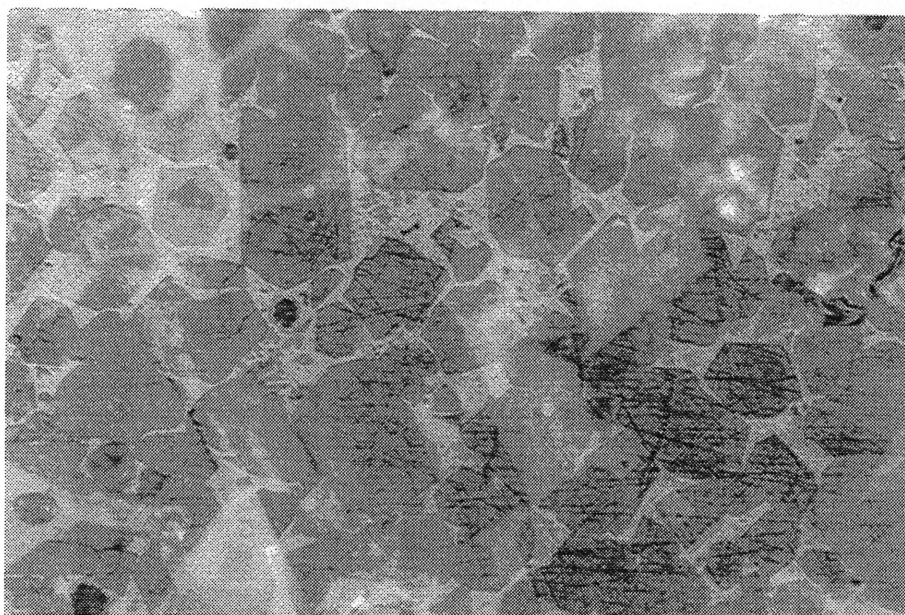


Figure 5.7 : Alite et bélite secondaire dans le clinker K03 (MO)

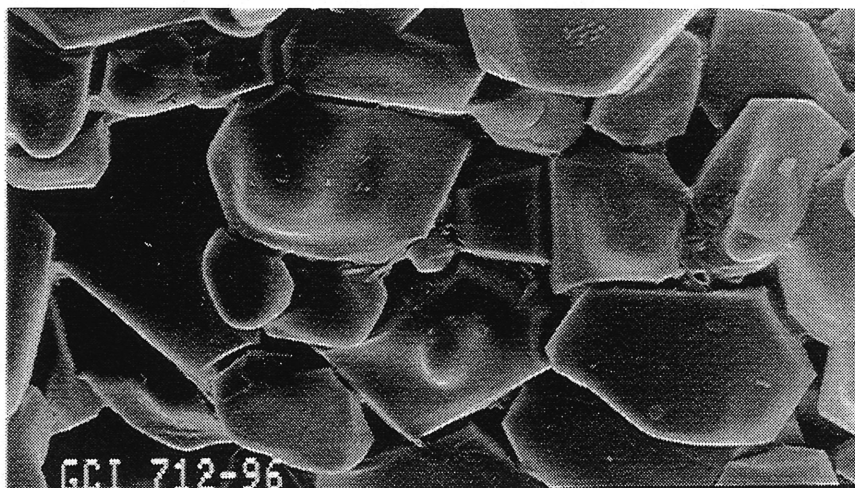


Figure 5.8 : Cristaux d'alite du clinker K02 (MEB)

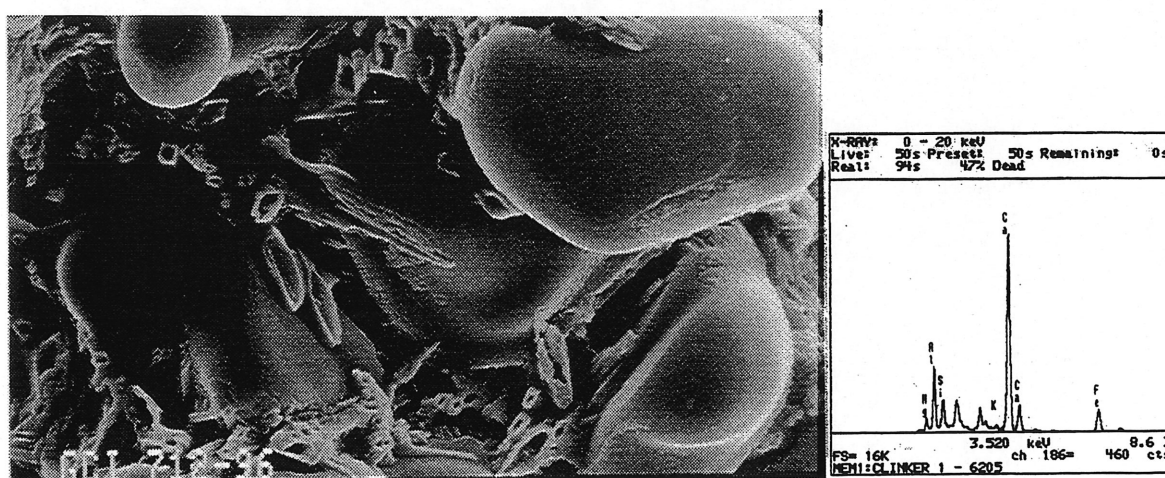


Figure 5.9: Matrice interstitielle du clinker K02 (MEB)



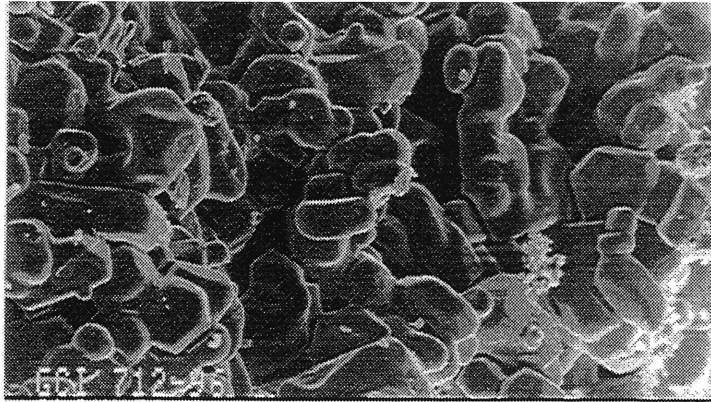


Figure 5.10: Répartition des cristaux d'alite et de bélite dans le clinker K03 (MEB)

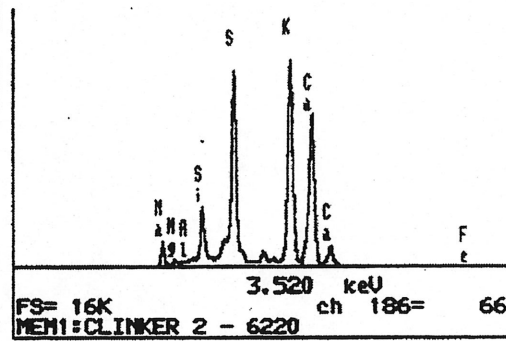
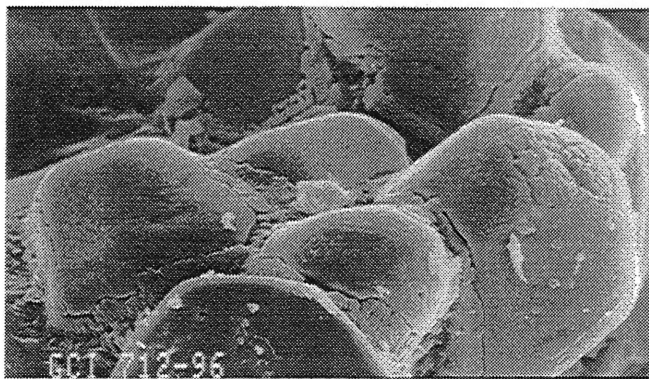


Figure 5.11: L'alite, la phase interstitielle et les dépôts d'alcalis dans le clinker K03 (MEB)

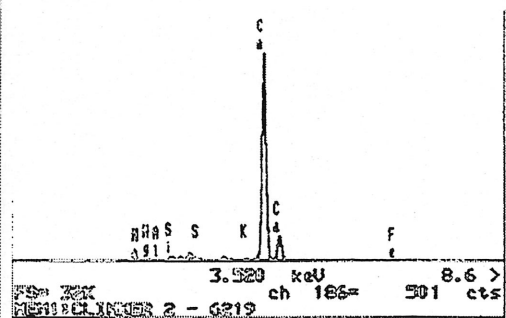
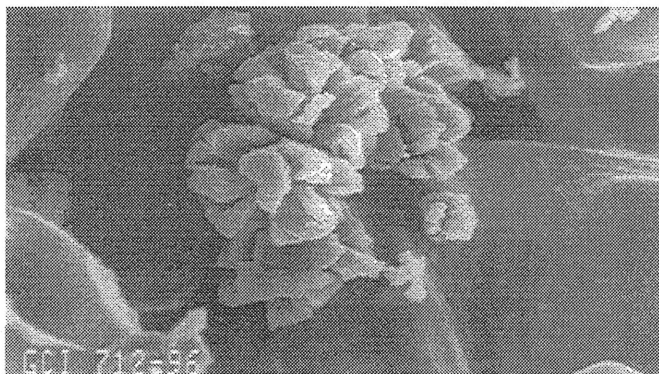


Figure 5.12 : Chaux libre dans le clinker K03 (MEB)

G : Gypse  
 H : Hémihydrate  
 An : Anhydrite  
 CL : Calcium langbeinite  
 Sy : Syngénite  
 Ar : Arcanite  
 Aph : Aphtitalite  
 3 : C<sub>3</sub>A  
 4 : C<sub>4</sub>AF  
 M : MgO

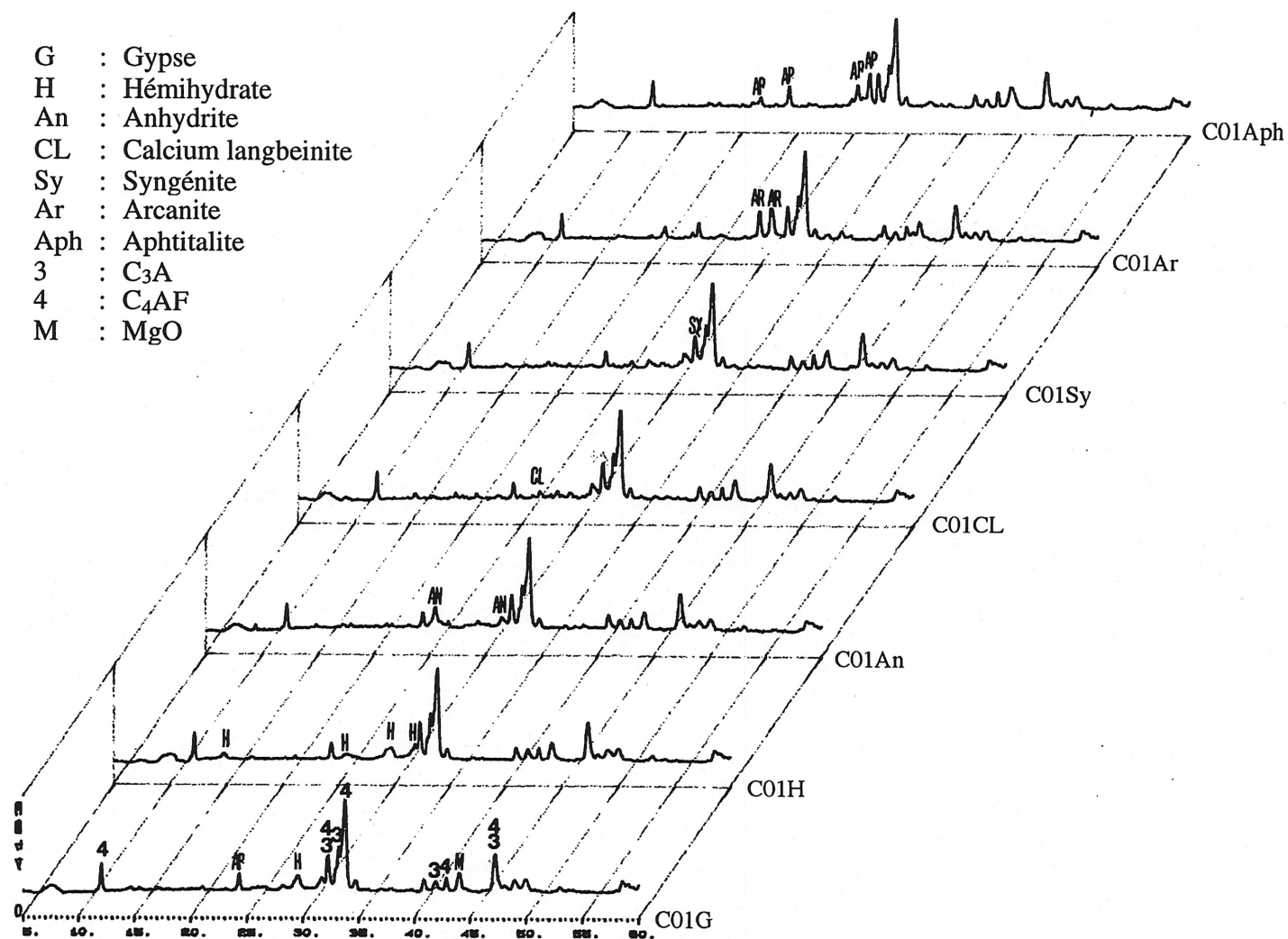


Figure 5.13: Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 1 après traitement à l'acide salicylique

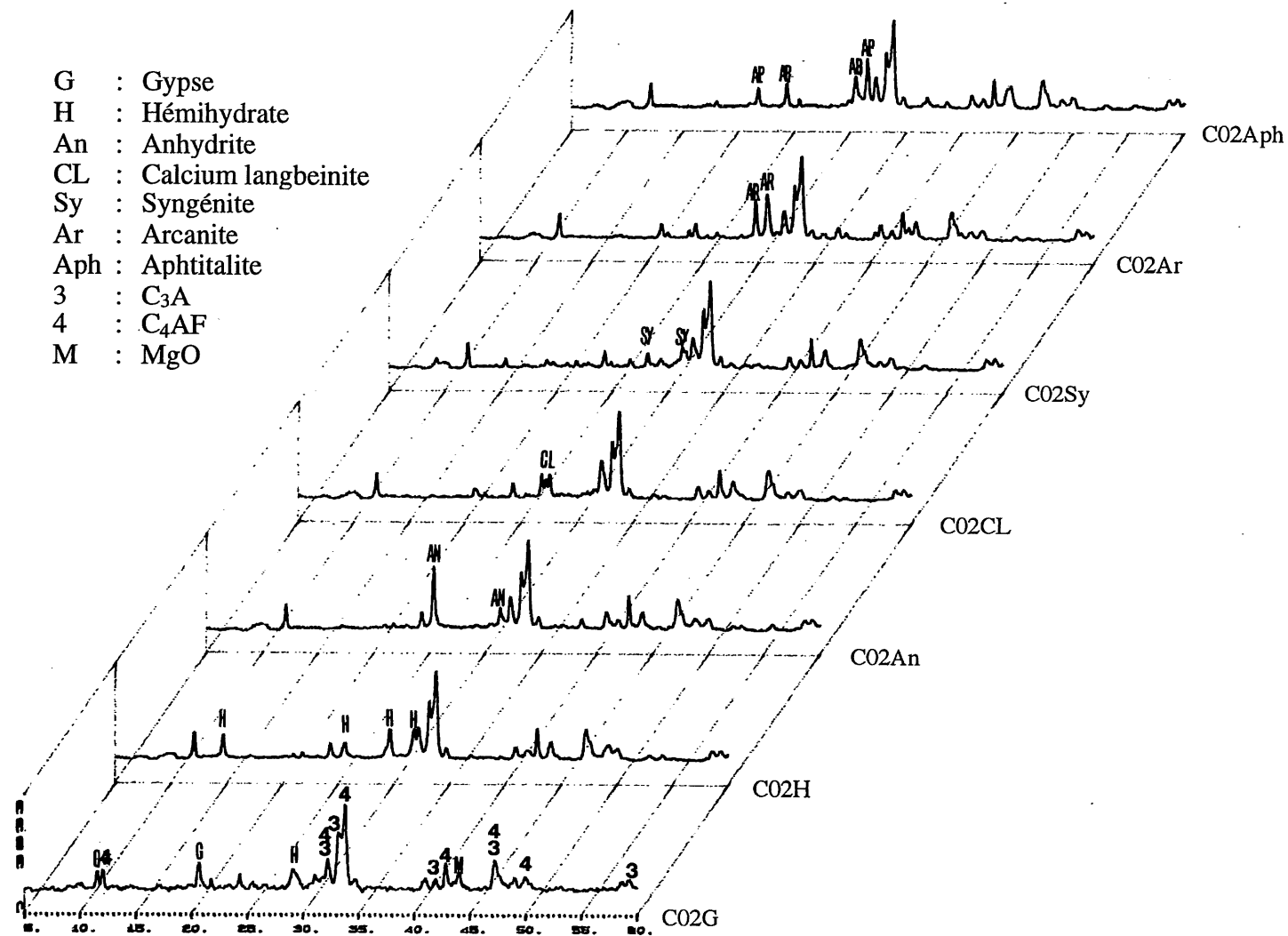


Figure 5.14: Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 2 après traitement à l'acide salicylique

G : Gypse  
 H : Hémihydrate  
 An : Anhydrite  
 CL : Calcium langbeinite  
 Sy : Syngénite  
 Ar : Arcanite  
 Aph : Aphtitalite  
 3 : C<sub>3</sub>A  
 4 : C<sub>4</sub>AF  
 M : MgO

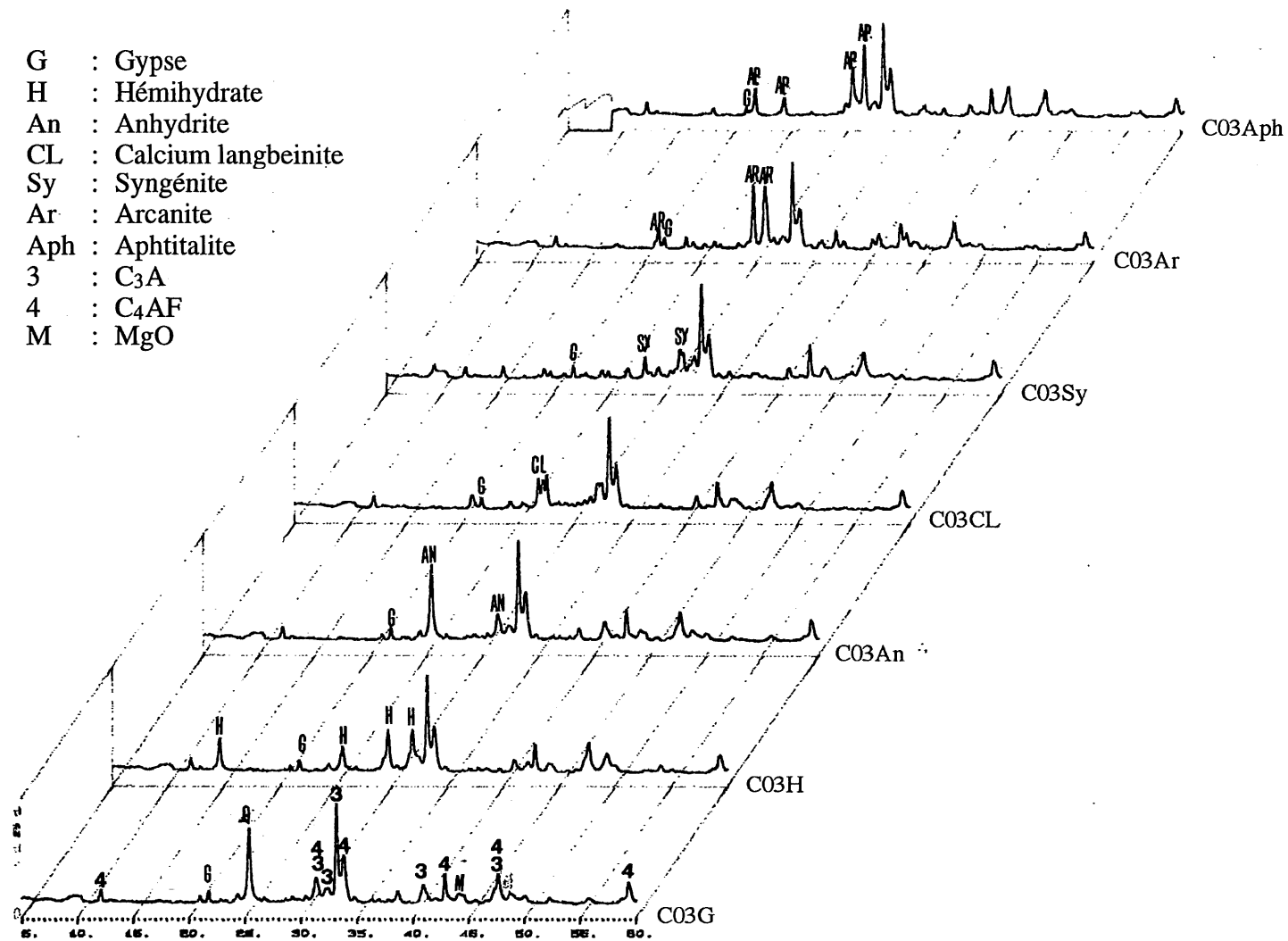


Figure 5.15: Spectres de diffraction des rayons X des ciments de la série 3 après traitement à l'acide salicylique.

### 5.3 Rhéologie des coulis de ciment

#### 5.3.1 Mini cône d'affaissement

Tous les ciments ont été testés pour deux rapports soient les rapports  $E/C=0,50$  et  $E/C=0,30$ . En absence d'adjuvant dans le premier cas et en présence d'adjuvant dans le second. Dans le cas du rapport eau/ciment égal à 0,30, le point de saturation en superplastifiant a d'abord été déterminé.

##### Point de saturation en superplastifiant pour le rapport $E/C=0,30$ :

Vu la différence des réactivités des clinker K01, K02 et K03, les points de saturation en superplastifiant sont différents. Ils sont de:

- 1,2% pour les ciments formés à partir du clinker K01 (série 1)
- 0,6% pour les ciments formés à partir du clinker K02 (série 2)
- 0,8% pour les ciments formés à partir du clinker K03 (série 3)

Les figures 5.16 à 5.21 révèlent une différence de maniabilité suivant la nature des phases sulfatées cobroyées avec les clinkers. On peut distinguer deux groupes de ciments. Le premier groupe est représenté par les ciments faibles en alcalis, qui contiennent une quantité appréciable de  $SO_3$  sous forme de sulfate de calcium (anhydrite soluble, hémihydrate et gypse), ou de sels doubles de sulfates de calcium et de potassium (calcium langbeinite et syngénite). Ils présentent une bonne maniabilité. Le deuxième groupe est constitué des ciments exempts de sulfate de calcium. Leurs quantités d'alcalis équivalent sont élevées. Ils présentent une mauvaise maniabilité.

Malgré la même quantité de  $C_3A$  (6%), les ciments C01 et C02 ont des comportements différents. Les ciments C01 présentent des étalements moins importants et une perte d'étalement plus élevée dans le temps.

Au début du malaxage, les ciments obtenus par cobroyage avec de l'hémihydrate, de la langbeinite de calcium ou de l'anhydrite présentent une fausse prise quel que soit le clinker considéré.



Le malaxage des coulis de ciments Préparés par cobroyage des clinkers avec de l'arcanite ou de l'aphtitalite (C01Ar, C02Ar, C03Ar, C01Aph, C02Aph et C03Aph) n'était pas possible à  $E/C=0,30$ .

La syngénite donne une perte d'étalement relativement faible pour le ciment C01Sy et plus élevée pour les ciments C02Sy et C03Sy. Pour un rapport eau/ciment faible ( $E/C = 0,30$  dans notre cas) les ciments C01Sy, C02Sy et C03Sy ont une maniabilité plus faible que les ciments obtenus par cobroyage du clinker avec du semi-hydrate, de la langbeinite de calcium ou de l'anhydrite.

Pour un rapport  $E/C=0,50$ , les ciments avec aphtitalite ou arcanite donnent des étalements autour de 80 mm pour C01Aph et C01Ar, 120 mm pour le C02Aph et C02Ar et 100 mm pour le C03Aph et C03Ar. Ces étalements varient selon la forme et la quantité de  $C_3A$  dans les clinkers.

D'après les figures 5.22, 5.23, 5.24 et 5.25 l'ajout de superplastifiant ne semble pas être efficace pour améliorer la fluidité des coulis des ciments C01Aph, C01Ar, C03Aph et C03Ar. Lorsque le dosage en superplastifiant augmente de 0% à 2%, le diamètre d'étalement après 20 minutes d'hydratation diminue. Au contraire, les diamètres d'étalement des pâtes des ciments C02Aph et C02Ar augmentent avec la teneur en superplastifiant (fig. 5.26 et 5.27). Il est intéressant de rappeler que le ciment C01 est le seul qui possède un mélange de  $C_3A$  cubique et orthorhombique par contre les autres présentent une forme cubique.

Les figures 5.22 et 5.23 montrent que les étalements des coulis C01Ar et C01Aph avec superplastifiant sont supérieurs à ceux des coulis sans superplastifiant jusqu'à 10 minutes d'hydratation. Par contre au-delà de 10 minutes, les étalements des coulis sans superplastifiant sont nettement supérieurs. Les coulis avec superplastifiant présentent des chutes d'étalement élevés, après 30 minutes d'hydratation, ces coulis ne permettent pas d'avoir un étalement mesurable.

Les figures 5.24 et 5.25 montrent que les étalements des coulis C03Ar et C03Aph avec superplastifiant sont voisins de ceux des coulis sans superplastifiant, par contre après 40

minutes d'hydratation, les coulis avec superplastifiant restent collés au mini cône d'affaissement et ne permettent pas d'avoir un étalement mesurable.

L'ajout de gypse ou/et d'hémihydrate semble être efficace pour l'amélioration du comportement rhéologique des ciments avec arcanite ou aphtitalite.

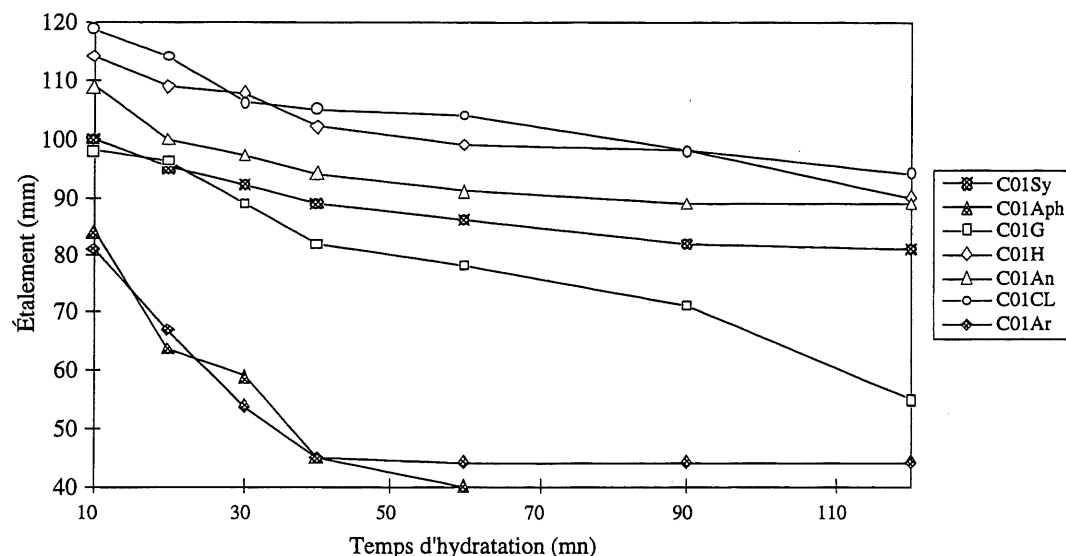


Figure 5.16 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 1 (C01) pour un rapport E/C=0,50

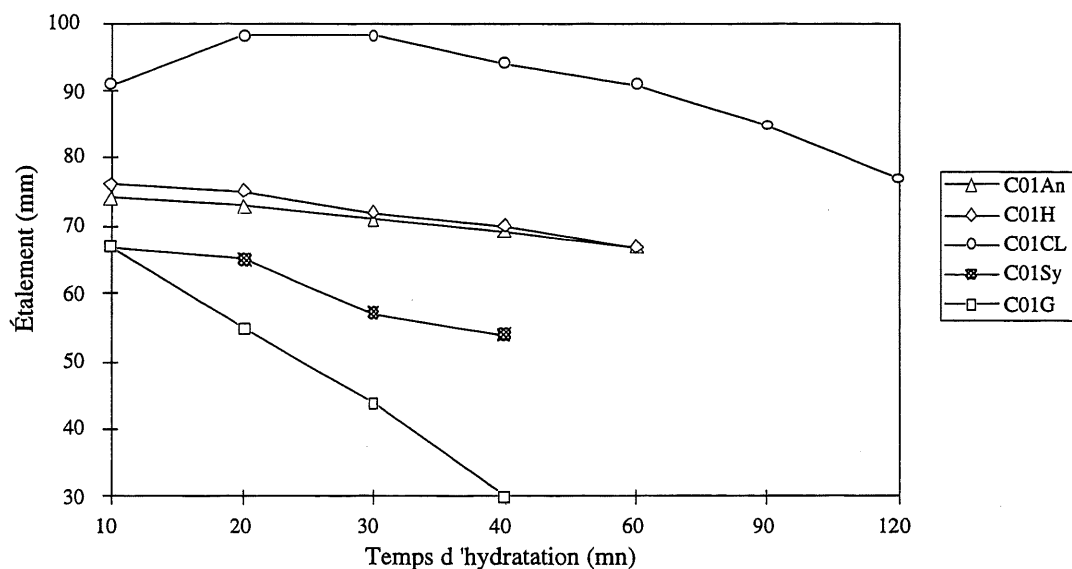


Figure 5.17¹ : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 1 (C01) pour un rapport E/C = 0,30 avec 1,2 % de SP

¹Le malaxage des coulis C01Ar et C01Aph est impossible

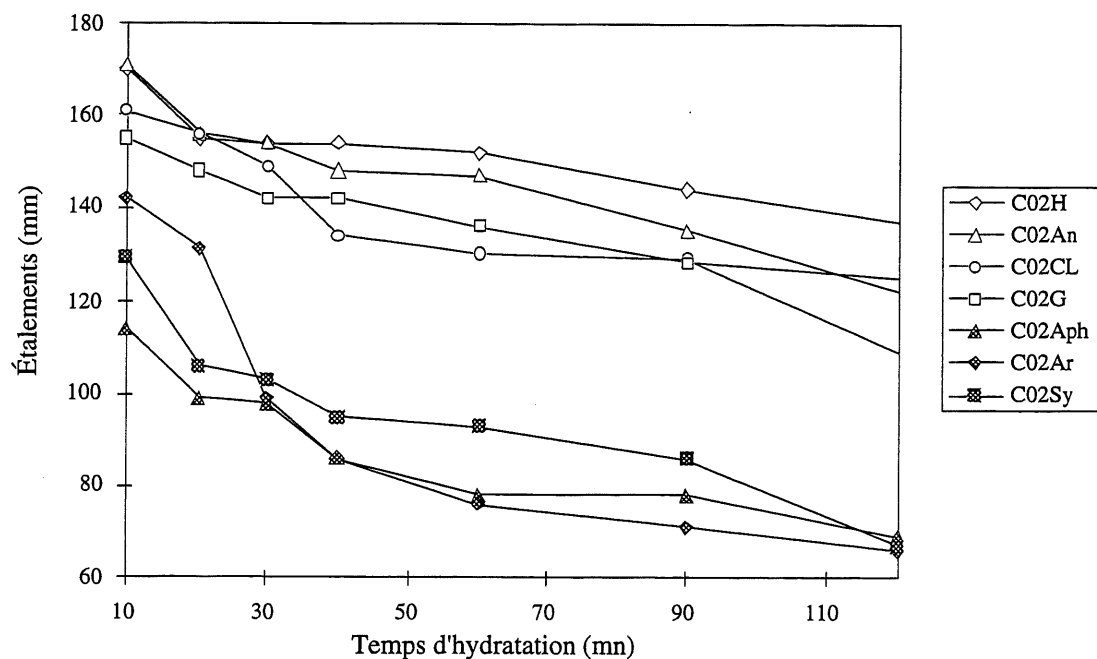


Figure 5.18 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 2 (C02) pour un rapport E/C = 0,50 .

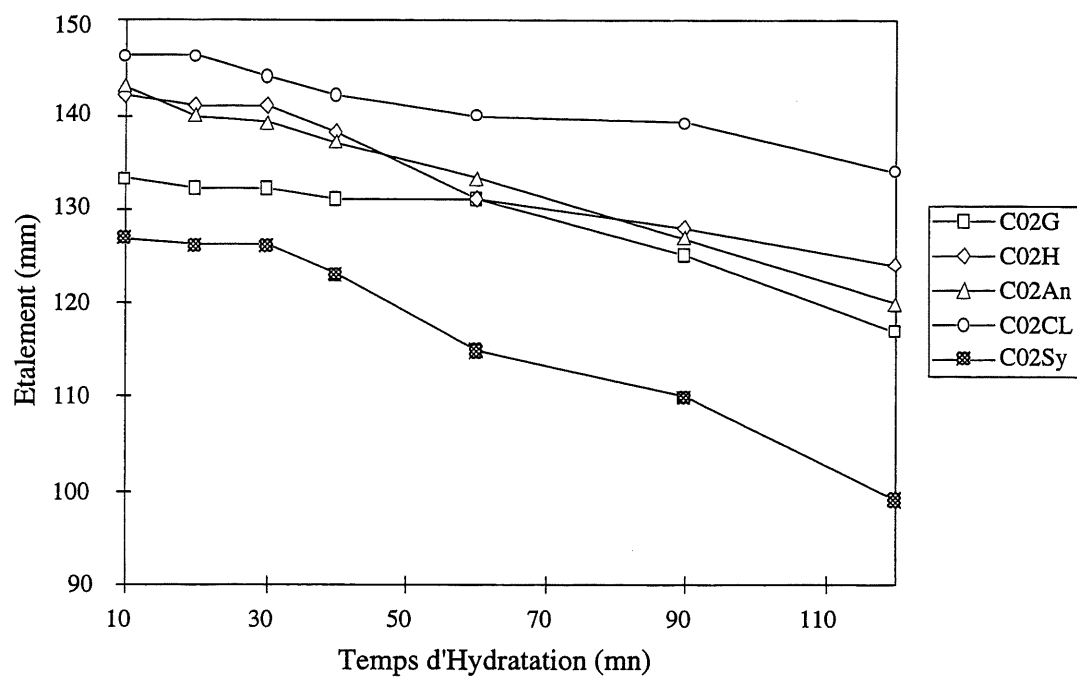


Figure 5.19 2 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 2 (C02) pour un rapport E/C=0,30 avec 0,6% de SP

<sup>2</sup> Le malaxage des coulis C02Ar et C02Aph est impossible

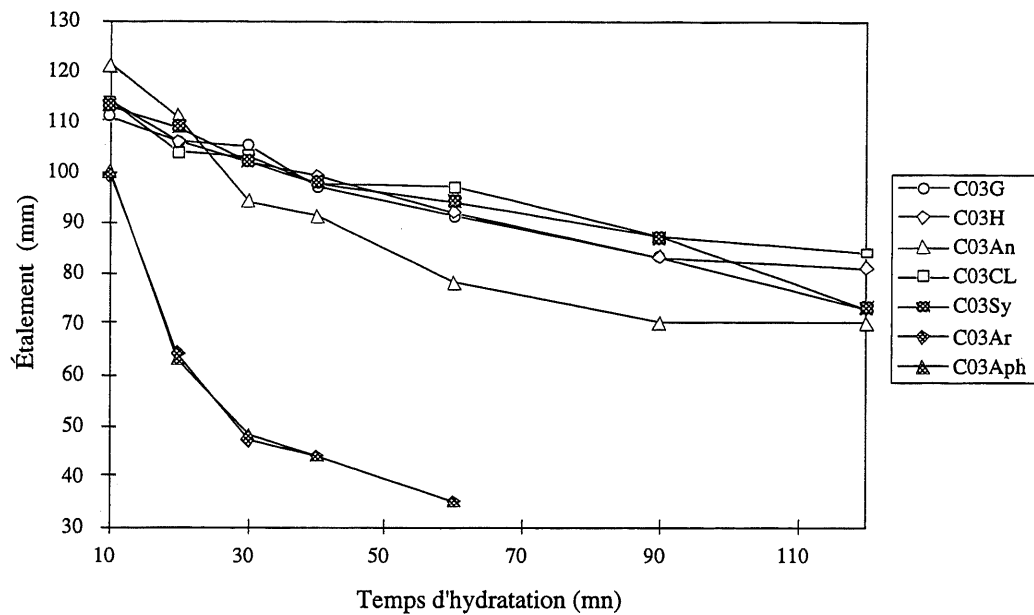


Figure 5.20: Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 3 (C03) pour un rapport E/C=0,50

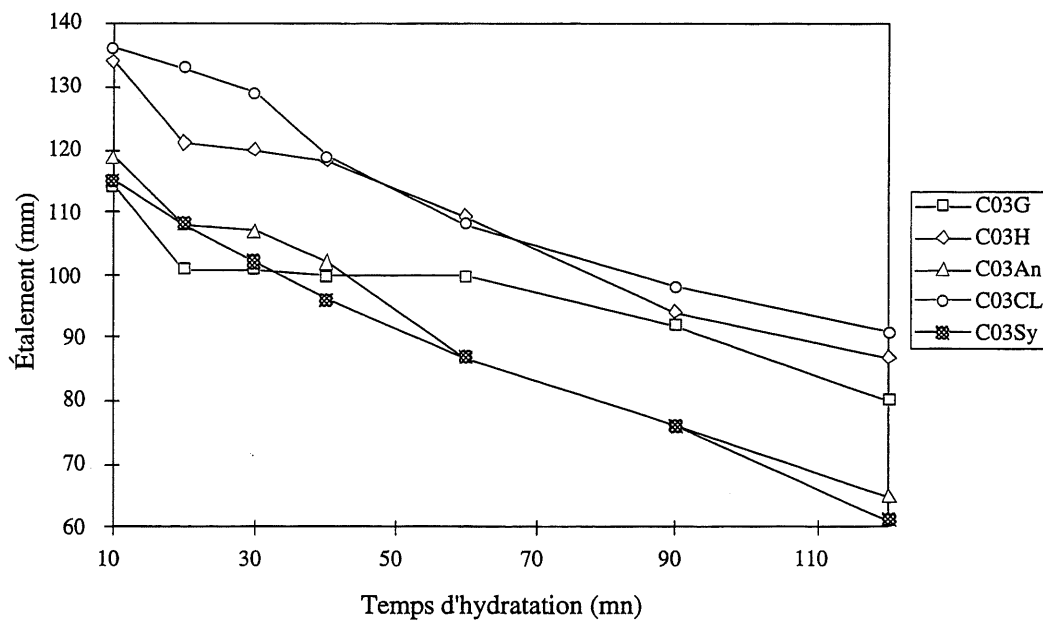


Figure 5.21<sup>3</sup> : Étalement en fonction du temps d'hydratation des ciments de la série 3 (C03) pour un rapport E/C=0,30 avec 0,8% de SP

<sup>3</sup>Le malaxage des coulis C03Ar et C03Aph est impossible.

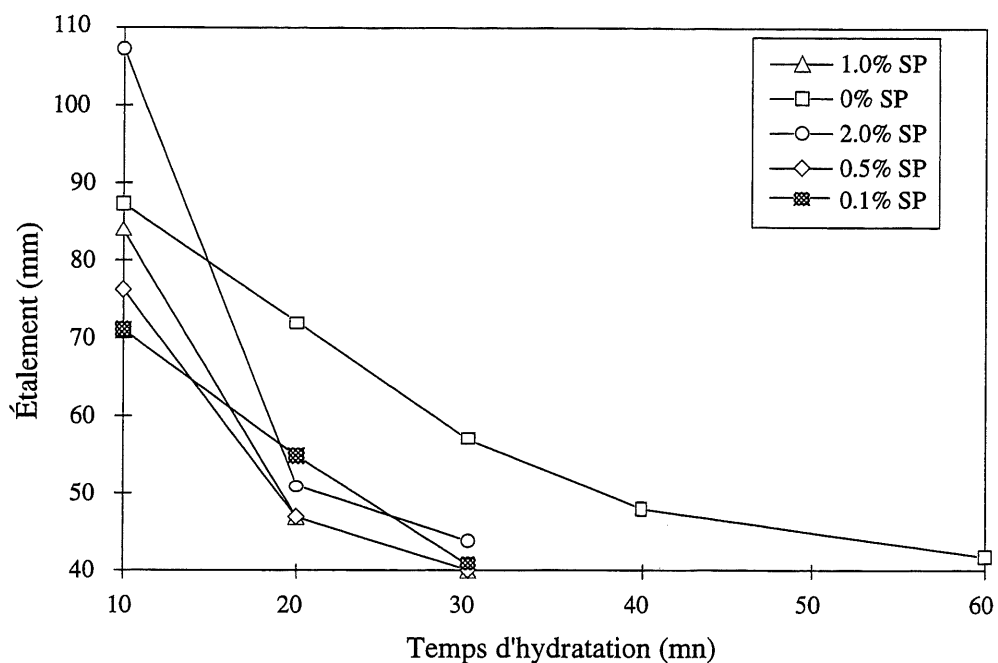


Figure 5.22 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C01Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans S.P.

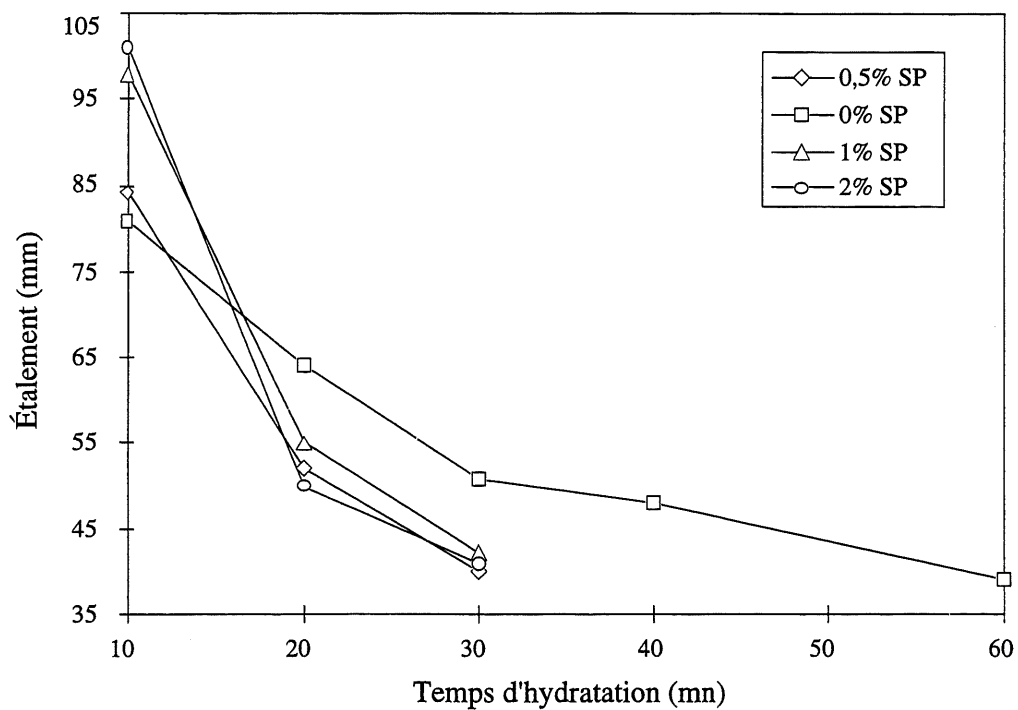


Figure 5.23 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C01Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP

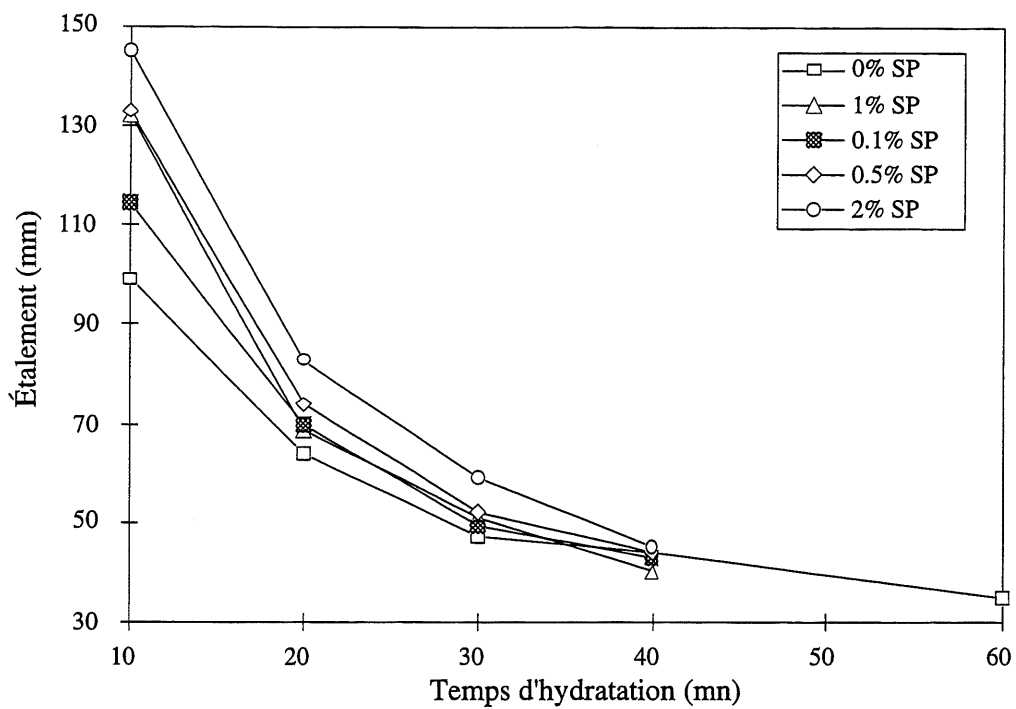


Figure 5.24 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C03Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP

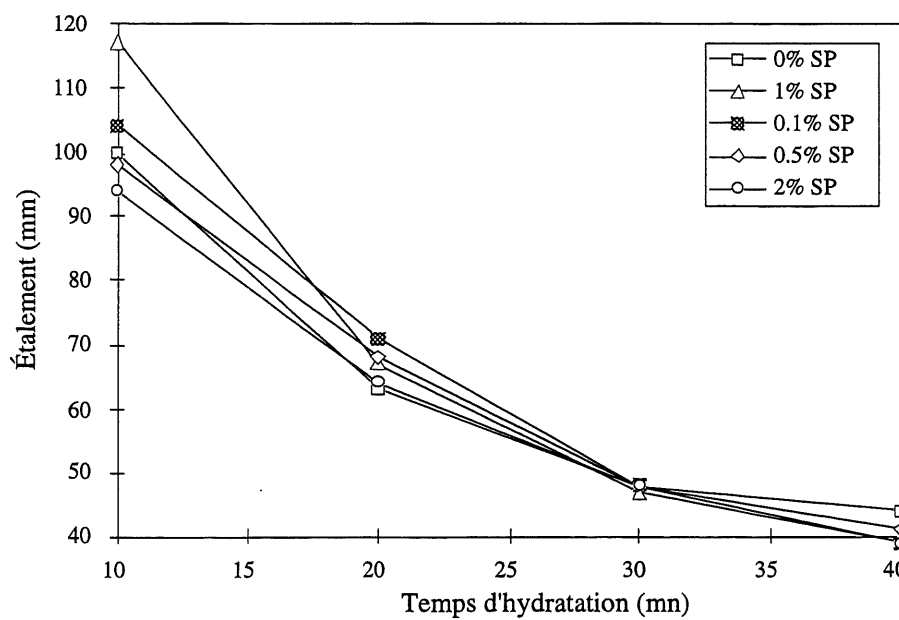


Figure 5.25 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C03Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP

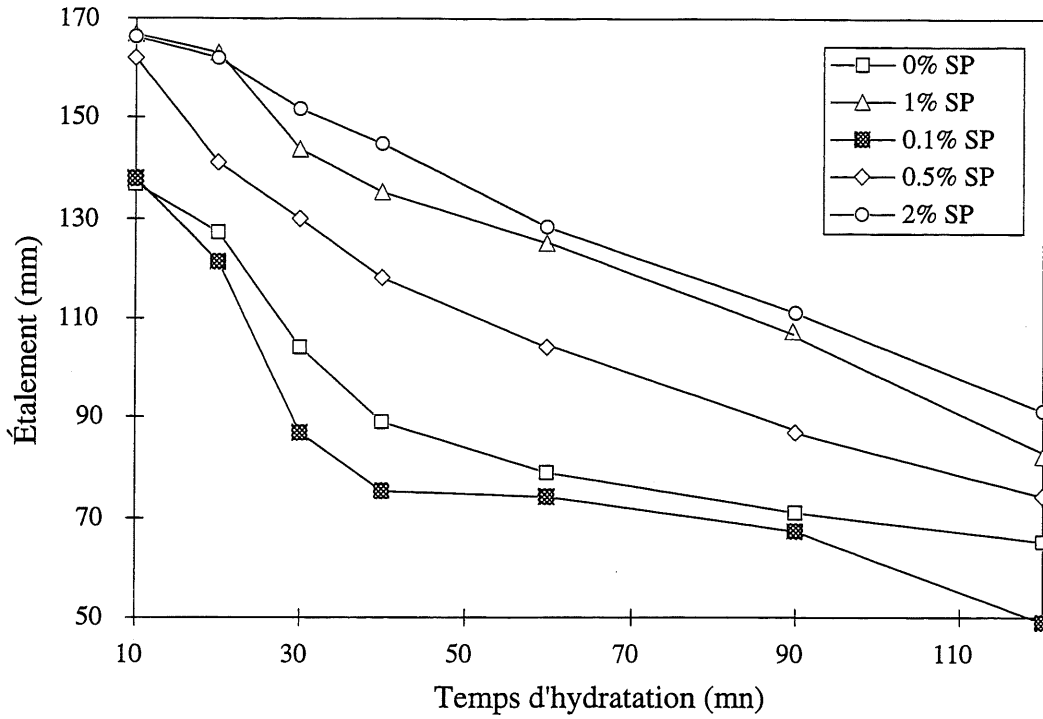


Figure 5.26 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C02Ar pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP

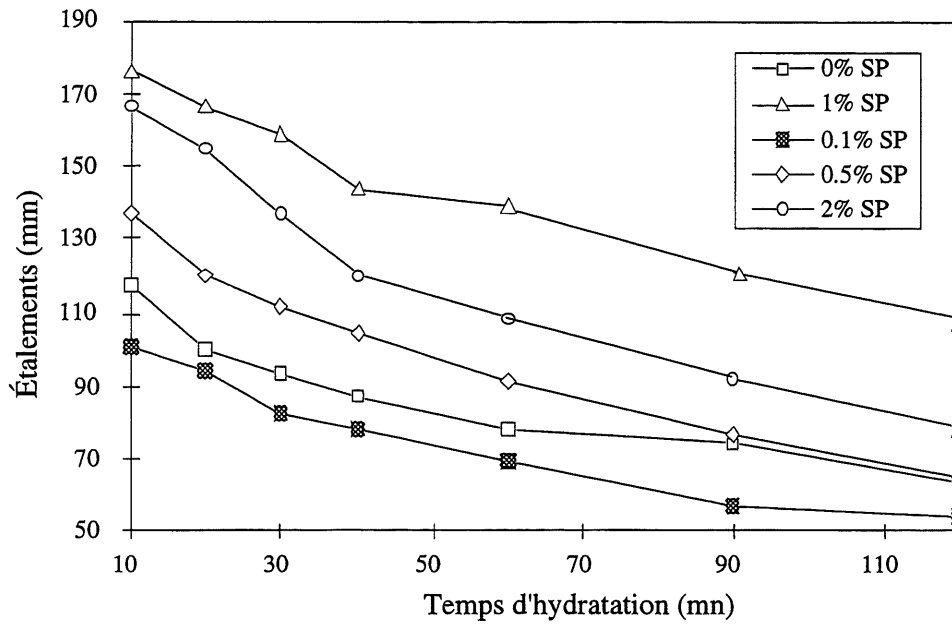


Figure 5.27 : Étalement en fonction du temps d'hydratation du ciment C02Aph pour un rapport E/C=0,50 avec et sans SP

### 5.3.2 Viscosimètre rotatif

#### Pour un rapport E/C=0,50

On distingue deux groupes de ciments: le premier constitué de C02Sy, CO2Aph, C02Ar, C03Aph, CO3Sy et C03Ar qui donnent des viscosités apparentes élevées à cause de leurs teneurs élevées en alcalis équivalents, et le deuxième groupe constitué de C02CL, CO2An, CO2H, C03CL, C03An et C03H qui avec leurs maniabilités élevées donnent des viscosités apparentes faibles. Les ciments C02G et C03G se situent entre ces deux groupes avec des viscosités apparentes acceptables (fig. 5.28 et 5.29).

Toutefois, les viscosités apparentes et les taux de cisaillement des coulis de ciments de la série 2 sont inférieurs à ceux des coulis de ciments de la série 3. En effet, chaque fois que la réactivité augmente, les hydrates se forment autour des particules de ciment plus rapidement et forment des liaisons qui causent la chute de la maniabilité et l'augmentation de la viscosité de la pâte.

Les seuils de cisaillement sont les mêmes pour tous les ciments testés (fig. 5.28 et 5.29).

#### Pour un rapport E/C=0,30

On distingue que les ciments C03H, CO3An, C03Sy et C03G ont le même seuil de cisaillement (autour de 4 Pascal), inférieur à celui du ciment C03CL (10 Pascal). Par contre, pour les ciments de la série 2, les seuils de cisaillement sont de 2 Pa pour le ciment C02Sy, de 6 Pa pour le ciment C02An, 13 Pa pour les ciments C02H et C02G et de 17 Pa pour le C02CL (fig. 5.28 et 5.29).

Pour la troisième série de ciments, on constate que le coulis du ciment C03CL présente les viscosités apparentes les plus élevées, ce qui peut résulter de la formation de la syngénite et/ou du gypse. Après le C03CL, c'est le coulis de ciment C03H qui a les viscosités apparentes les plus élevées. Cela peut être expliqué par la formation de gypse secondaire et l'apparition de la fausse prise (fig. 5.28).



Pour la deuxième série de ciments, on constate que le ciment C02Sy a les viscosités apparentes les plus élevées. Cela est dû à l'augmentation de la cinétique d'hydratation par les ions alcalins venants de la syngénite (fig. 5.28).

La formation de la syngénite dans le coulis du ciment C02CL et du gypse secondaire dans le C02H, lui procurent des viscosités apparentes plus élevées qu'aux coulis des ciments C02G et C02An, ces derniers donnent des viscosités apparentes faibles.

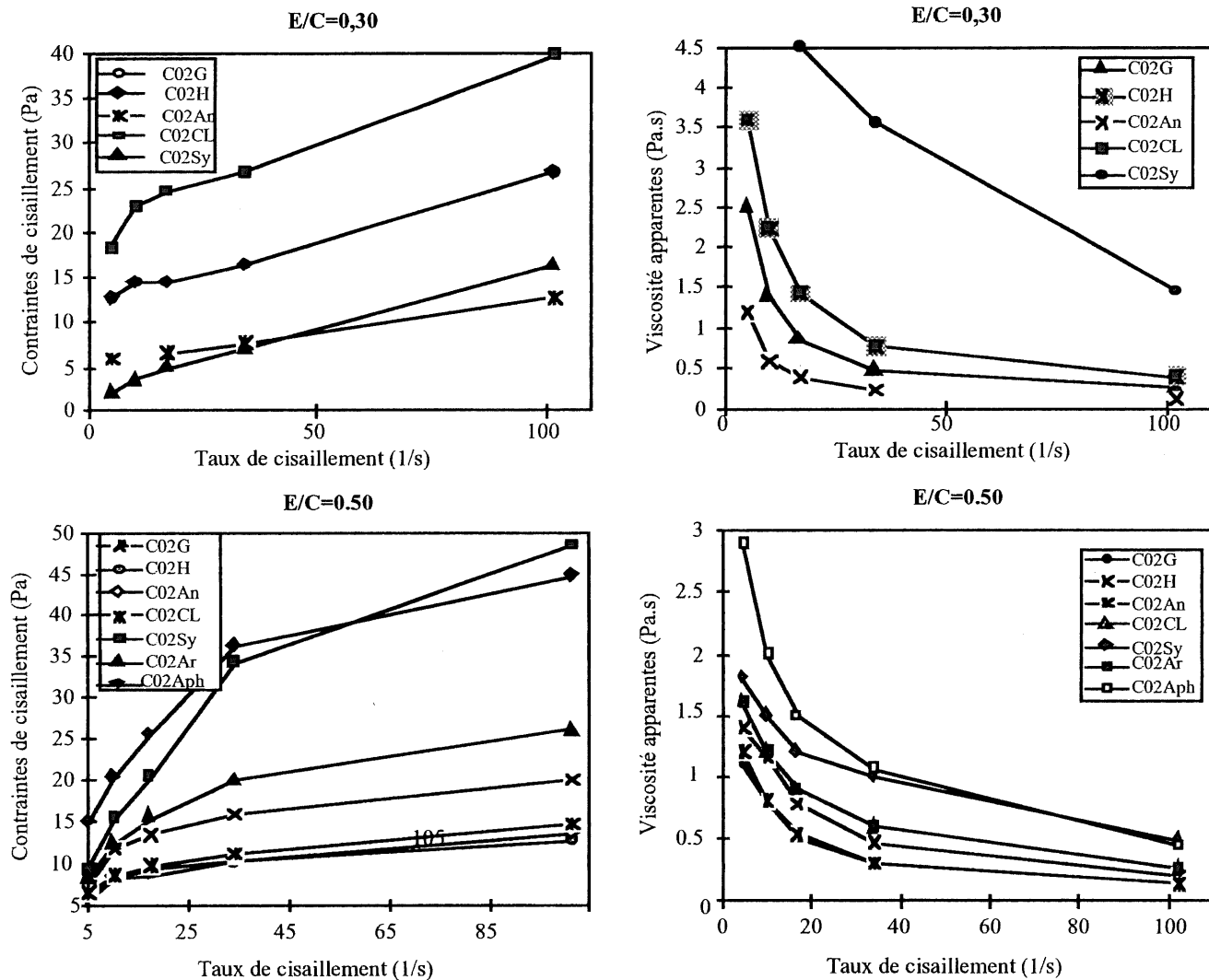


Figure 5.28 : Contraintes de cisaillement et viscosités apparentes en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments de la série 2 à 10 minutes d'hydratation.

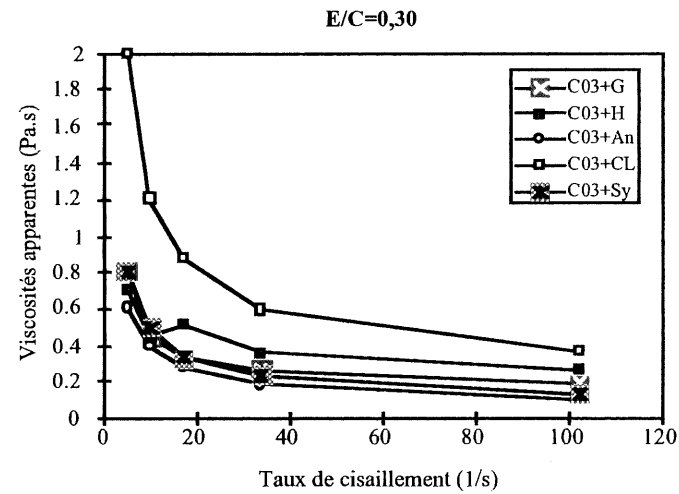
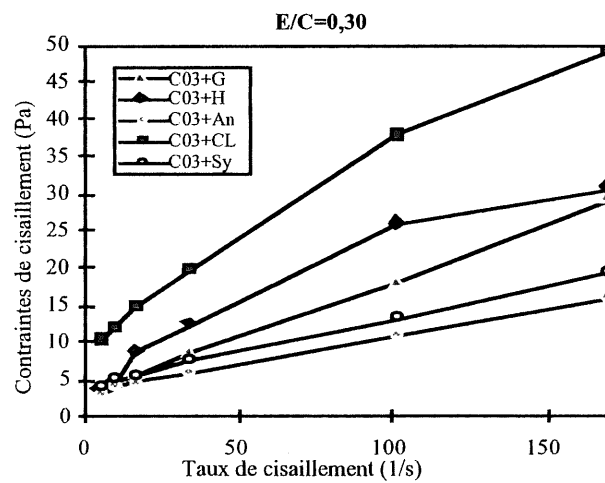
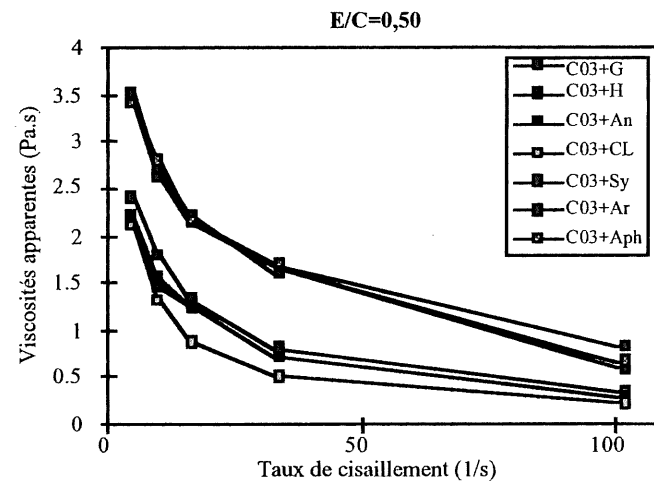
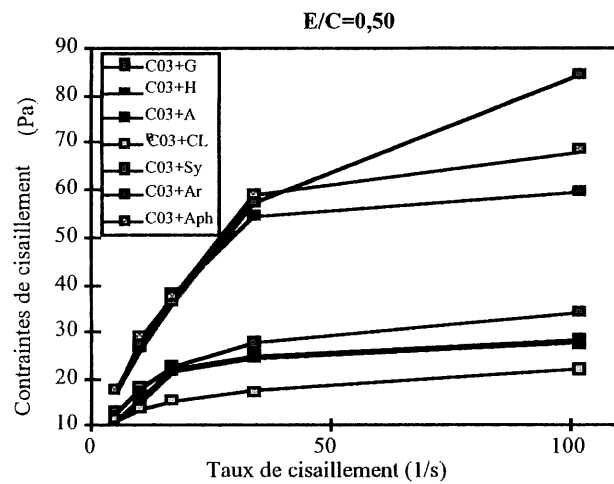


Figure 5.29: Contraintes de cisaillement et viscosités apparentes en fonction du taux de cisaillement des coulis de ciments de la série 3 à 10 minutes d'hydratation.

#### 5.4 Propriétés mécaniques (Résistance à la compression)

Les résultats des essais de résistance à la compression sur mortier à partir des ciments des séries 2 et 3 conformément à la norme ACNOR CAN-3-A5-M83 sont présentés dans tableaux 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4.

Pour un rapport E/C=0,50

Tableau 5.1 : Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 2 pour un rapport E/C=0,50

Durée (j)	C02G	C02An	C02H	C02CL	C02Sy	C02Ar	C02Aph
1	14,7	14,0	14,2	15,0	15,7	16,9	17,0
7	36,1	31,6	28,3	28,3	29,7	23,6	24,0
28	43,5	41,2	32,5	32,6	38,6	28,3	29,0

Tableau 5.2 : Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 3 pour un rapport E/C=0,50

Durée (j)	C03G	C03An	C03H	C03CL	C03Sy	C03Ar	C03Aph
1	18,5	15,4	15,0	16,3	17,8	20,0	20,4
3	23,8	20,1	19,7	21,3	23,1	24,9	24,8
7	42,8	32,7	30,6	29,8	30,3	28,7	29,0
28	50,4	43,7	34,4	35,2	37,8	30,1	30,6

À jeune âge, les ciments C02Aph, C02Ar, C03Aph et C03Ar ont les meilleures résistances (autour de 17 MPa pour la série 2 et de 20 MPa pour la série 3). Par contre, ils ont les plus faibles valeurs entre 7 et 28 jours. En effet, la cinétique d'hydratation rapide de ces ciments (vu leurs quantités élevées d'alcalis) explique les meilleures résistances à la compression à jeune âge et ces faibles valeurs à long terme. L'exemple du gain de résistance de 1,5 MPa entre 7 et 28 jours des ciments C03Aph et C03Ar illustre l'effet accélérateur de prise de la présence d'une quantité élevée de d'alcalis.

À jeune âge, le ciment C02Sy se classe troisième de sa série après les ciments riches en alcalis avec une résistance à la compression autour de 16 MPa. Les autres ciments donnent des résistances autour de 14 MPa.

À 7 jours les ciments C02G et C02An gagnent de la résistance par rapport aux autres ciments de la série 2, ils présentent les gains de résistance les plus élevés à long terme. À 28 jours les ciments avec anhydrite et gypse donnent les meilleures résistances à la compression.

Les ciments C02H, C03H, C02CL et C03CL ont les plus faibles résistances à la compression à jeune âge. Leur résistance augmente plus lentement que pour les ciments avec gypse et avec anhydrite. On prévoit qu'il vont gagner des résistances au-delà de 28 jours.

#### Pour un rapport E/C=0,30

Tableau 5.3 : Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 2 pour un rapport E/C=0,30

Durée (j)	C02G	C02An	C02H	C02CL	C02Sy
1	38,8	34,4	35,0	33,3	38,6
3	58,1	41,8	40,2	39,6	48,6
7	64,9	58,8	43,2	49,0	55,2
28	80,0	73,3	57,4	64,2	70,6

Tableau 5.4 : Résistance à la compression des mortiers des ciments de la série 3 pour un rapport E/C=0,30

Durée (j)	C03G	C03An	C03H	C03CL	C03Sy
1	50,2	39,2	37,0	39,5	42,0
3	70,6	56,7	58,3	51,6	53,0
7	77,9	64,4	66,6	54,7	57,0
28	91,4	76,8	79,9	68,9	65,5

À jeune âge, les ciments C02G et C02SY donnent les meilleures résistances de la série 2 (autour de 39 MPa). Les autres ciments donnent des résistances à la compression voisines de 34 MPa.

Entre 1 et 7 jours, la résistance pour le ciment C02G augmente plus rapidement que pour le ciment C02Sy. Le gain de résistance des ciments C02H et C02CL est très faible.

À 28 jours, on peut classer les différents ciments de la série 2 comme suit :  
 $C02G > C02An > C02Sy > C02CL > C02H$

Pour la série 3, la résistance à la compression à un jour du ciment C03G (50 MPa) est supérieure à celle du ciment C03Sy (42 MPa). Les ciments C03CL et C03An ont la même résistance à la compression qui est supérieure à celle du C03H.

À 7 jours, le ciment C03H gagne de la résistance et se classe deuxième après le ciment C03G avec une  $f_c=66,6$  MPa. Le ciment C03An est troisième avec 64,4 MPa. Par contre le gain de résistance des ciments C03Sy et C03CL est très faible.

À 28 jours, les différents ciments de la série 3 se classent comme suit :  
 $C03G > C03H > C03An > C03CL > C03Sy$ .

## 5.5 Analyse des coulis de ciment

La nature des phases solides dans les pâtes hydratées a été suivie au cours du temps par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et microscope électronique à balayage. Les concentrations des ions dans les solutions interstitielles après 10 et 60 minutes d'hydratation ont été déterminées par ICP. La calorimétrie a également été utilisée pour suivre l'hydratation du ciment.

L'étude a été effectuée uniquement pour les coulis des ciments des séries 2 et 3, pour les deux rapport E/C. La procédure de malaxage est identique à celle de l'essai Mini slump.

### 5.5.1 Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur des échantillons de coulis, à des temps d'hydratation de 10, 60 minutes, 1 et 28 jours pour les ciments des séries 2 et 3, pour les deux rapports eau/ciment.

On remarque que les pics des phases anhydres dans les coulis de ciment de rapport  $E/C=0,30$  sont beaucoup plus intenses que ceux des coulis de ciment de rapport  $E/C=0,50$ . À 28 jours d'hydratation, l'écart entre ces pics devient très élevé.

Les spectres des coulis des ciments C02H, C02An, C03H et C03An montrent une cristallisation du gypse à 10 et 60 minutes. À 24 heures plus aucun pic de sulfate de calcium n'est détectable (tableaux 5.5 et 5.6).

D'après les spectres des coulis de ciments C03CL et C02CL du gypse et de la syngénite précipitent à partir de la langbeinite de calcium, jusqu'à un jour d'hydratation. Par contre, la cristallisation de la syngénite dans les coulis des ciments C02Aph et C03Aph n'est pas visible et elle est faible dans les coulis des ciments C02Ar et C03Ar. Les spectres de ces derniers les intensités des pics de portlandite sont plus élevées que pour les autres coulis (tableaux 5.5 et 5.6).

Les spectres des coulis de ciment C03Sy montrent la cristallisation du gypse et de l'arcanite après la dissolution de la syngénite (tableaux 5.5 et 5.6). L'arcanite a probablement reprécipitée pendant le stoppage de l'hydratation.

Les spectres des ciments C02H et C02An, hydratées à un rapport E/C=0,50 montrent la cristallisation de la syngénite. Au niveau des coulis de ciments C03H et C03An cette cristallisation est faible.

Il faut noter enfin que l'ettringite est visible sur tous les spectres à partir de 10 minutes jusqu'à 24 heures d'hydratation. Dans le cas des ciments de la série 2, pour un rapport E/C=0,50 cette ettringite est encore visible à 28 jours (tableaux 5.5 et 5.6).

Tableau 5.5<sup>1</sup> : Produits d'hydratation identifiés par diffraction des rayons X pour les coulis des ciments de la série 2.

E/C = 0,50				
Ciment	T = 10 min.	T = 60 min.	T = 24 h	T = 28 j
C02G	E,G	E,G	E,P	P
C02H	E,Sy,H,G	E,Sy	E,P	E,P
C02An	E,Sy,An,G	E,Sy,G,An	E,P	E,P
C02CL	E,Sy,G	E,Sy	E,Sy,P	E,P
C02Sy	E,Sy,Ar,G	E,Sy,Ar,G,P	E,Sy,P	E,P
C02Ar	E,Ar,Sy	E,Ar,Sy,P	E,P	E,P
C02Aph	E,P,Ar,Aph	E,Ar,Aph,P	E,Ar,P	E,P
C02.	E,P	E,P	P,E	P
E/C = 0,30				
Ciment	T = 10 min	T = 60 min	T = 24 h	T = 28 j
C02G	E,G	E,G	P	P
C02H	E,Sy,G	E,Sy,P	P	P
C02An	E,An,G	An,G	P	P
C02CL	E,Sy,G	Sy,G,E	Sy,P	P
C02Sy	E,Sy,G	E,Sy,G,P	Sy,P	P

<sup>1</sup> E: ettringite, G: Gypse, An: Anhydrite, Sy: Syngénite, P: Portlandite, Ar: Arcanite, Aph: Aphtitalite



Tableau 5.6<sup>2</sup> : Produits d'hydratation identifiés par diffraction des rayons X pour les coulis des ciments de la série 3

E/C = 0,50				
Ciment	T = 10 min	T = 60 min	T = 24 h	T = 28 j
C03G	E,G	E,G	E,P	P
C03H	E,G,Sy	E,G	E,P	P
C03An	E,G,Sy	E,G	E,P	P
C03CL	E,Sy,G	E,Sy	E,Sy,P	P
C03Sy	E,Sy,Ar,G	E,Sy,Ar,P	E,P,Sy	P
C03Ar	E,Ar,Sy	E,Ar,Sy,P	E,P,Sy	P
C03Aph	E,Aph	E,Ar,Aph,P	E,P	P
C03.	E,P	E,P	E,P	
E/C = 0,30				
Ciment	T = 10 min	T = 60 min	T = 24 h	T = 28 j
C03G	E,G	E,G	E,G,P	P
C03H	E,G,Sy	E,Sy,G	E,P	P
C03An	E,G,Sy	E,G	E,P	P
C03CL	E,Sy	E,Sy	E,Sy,P	P
C03Sy	E,Sy	E,Sy	E,Sy,P	P

### 5.5.2 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle a été effectuée uniquement sur les phases solides des pâtes de ciments des séries 2 et 3, hydratées pendant un jour à un rapport E/C=0,50. Cette analyse nous a permis de déterminer la quantité de portlandite de chaque coulis de ciment après 24 heures d'hydratation.

Le tableau 5.7 montre que les coulis des ciments C02Ar, C02Aph, C03Ar, C03Aph et C03 contiennent les quantités de portlandite les plus élevées. L'accélération des réactions d'hydratation par la présence des ions alcalins en grande quantité est à l'origine de la formation d'une grande quantité d'hydroxyde de calcium par rapport aux autres coulis. On remarque aussi que les ciments avec anhydrite donnent les quantités de chaux les plus faibles.

<sup>2</sup> E: ettringite, G: Gypse, An: Anhydrite, Sy: Syngénite, P: Portlandite, Ar: Arcanite, Aph: Aphtitalite

On distingue l'apparition du pic de déshydratation de l'ettringite pour les coulis des ciments C03G, C03H, et C03An, pour les autres coulis de ciments ce pic n'est pas visible.

Tableau 5.7 : Quantité de portlandite formée à un jour d'hydratation, pour les coulis de rapport E/C=0.50

Série 2	Portlandite (%)	Série 3	Portlandite (%)
C02	15	C03	17
C02G	15	C03G	14
C02H	17	C03H	16
C02An	14	C03An	13
C02CL	16	C03CL	16
C02Sy	15	C03Sy	17
C02Ar	18	C03Ar	19
C02Aph	18	C03Aph	18

### 5.5.3 Microscope Électronique à Balayage

L'observation au microscope électronique à balayage a été effectuée uniquement sur les phases solides des coulis de ciments de la série 3, pour les deux rapports E/C et à des temps d'hydratation de 60 minutes et 24 heures. Elle a confirmé les résultats des analyses de diffraction des rayons X.

#### Pour un rapport E/C=0,50:

On remarque la cristallisation du gypse secondaire dans les coulis des ciments C03H et C03An, à 60 minutes d'hydratation. (fig. 5.30)

Les figures 5.31 et 5.32 montrent la cristallisation de la syngénite dans les coulis des ciments: C03G, C03Ar, pour un rapport E/C=0,50

La figure 5.33 (C03Sy, E/C=0,50, 60 min) montre la formation bien cristallisée de  $K_2SO_4$  sous forme orthorhombique, l'analyse élémentaire montre l'existence de pic de K et S. En effet ces cristaux ressemblent aux cristaux d'arcanite publiés par Winchell A.N (83), cette précipitation n'existe pas pour un rapport E/C faible.

L'observation de la phase solide des coulis du ciment C03Sy montre la dominance de l'ettringite pour un rapport E/C=0,50; à 1 jour d'hydratation, on voit des aiguilles de 5  $\mu$ m de longueur et de 1/7  $\mu$ m de diamètre (fig. 5.34). Par contre pour un rapport E/C faible la quantité d'ettringite qui se forme n'est pas visible.

La figure 5.35 prise pour une pâte du ciment C03CL préparée selon un rapport E/C=0,50 à un jour d'hydratation, montre la présence de l'ettringite, avec des aiguilles de diamètre deux fois celles du coulis de ciment C03Sy, mais beaucoup moins longues.

De même, dans les coulis des ciments C03Ar et C03Aph, on distingue la précipitation de la syngénite. À un jour d'hydratation on voit de longues aiguilles d'ettringite (voir fig. 5.36 et 5.37), de larges plaquettes de portlandite et une structure alvéolaire de C-S-H qui se manifeste rarement.(fig. 5.38)

Les figures 5.39 et 5.40 montrent la formation de monosulfoaluminate de calcium dans les coulis du ciment C03CL et C03H.

#### Pour un rapport E/C=0,30:

On remarque, la cristallisation de gypse secondaire dans les coulis des ciments C03H, à 60 minutes d'hydratation. (fig. 5.41)

Les figures 5.42, 5.43 et 5.44 montrent la cristallisation de la syngénite dans les coulis de ciments C03H, C03An et C03CL.

La figure 5.45 montre la formation de monosulfoaluminate de calcium dans le coulis de ciment C03G à un jour d'hydratation. La figure 5.46 montre un grain de C<sub>4</sub>AF non hydraté.

Il faut noter que de 10 minutes à un jour d'hydratation l'ettringite n'est pas visible au microscope électronique à balayage pour tous les ciments de la série 3.

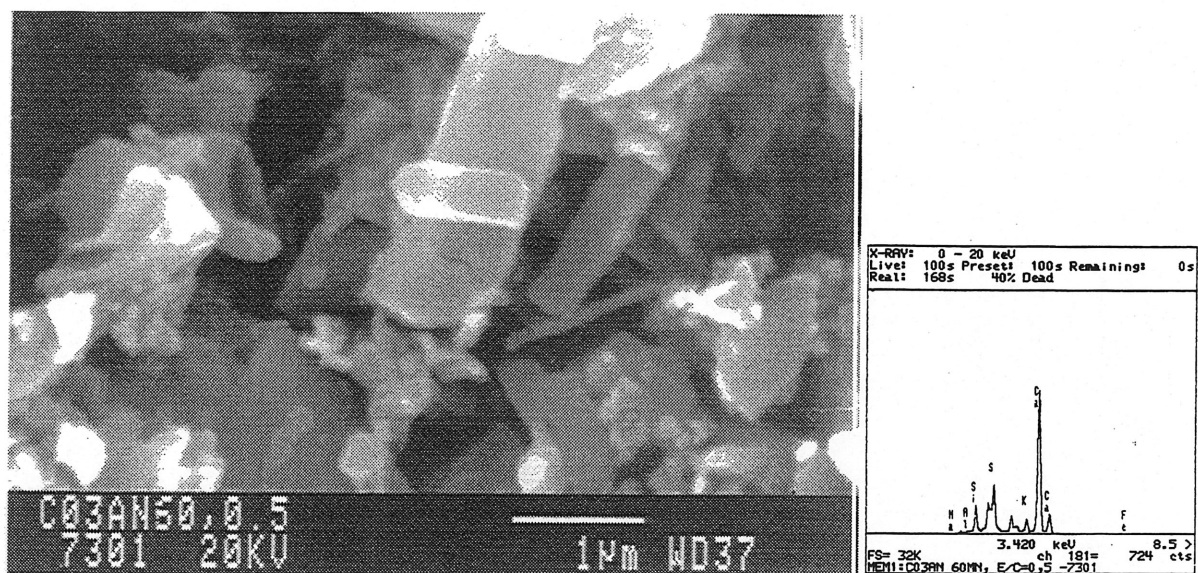


Figure 5.30 : Cristallisation du gypse secondaire dans le coulis du ciment C03An après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50

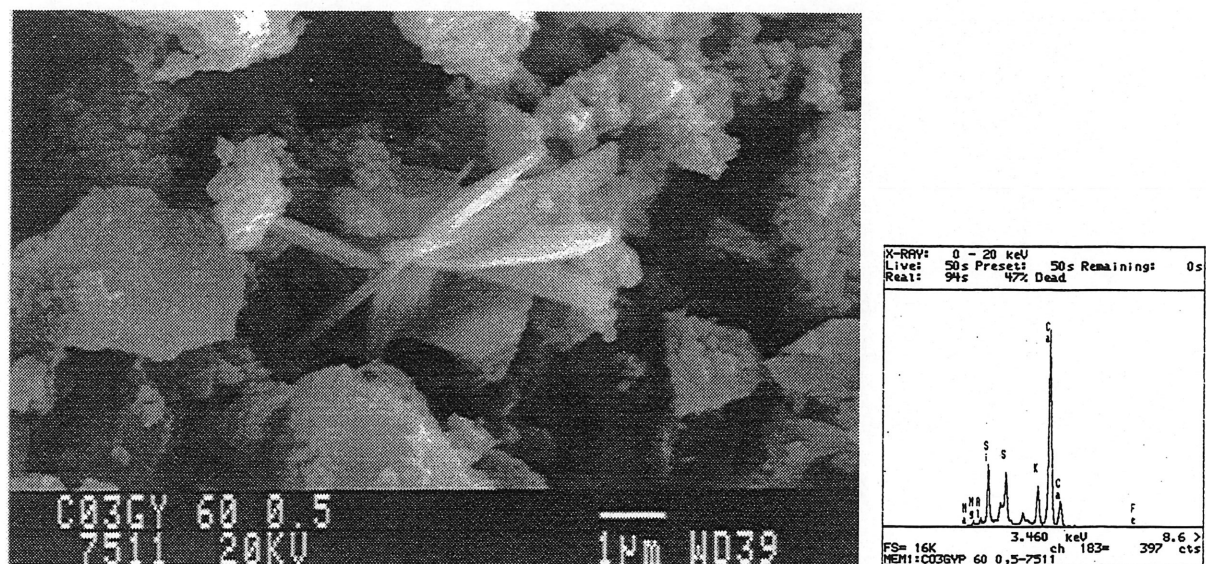


Figure 5.31 : Cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03G après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50

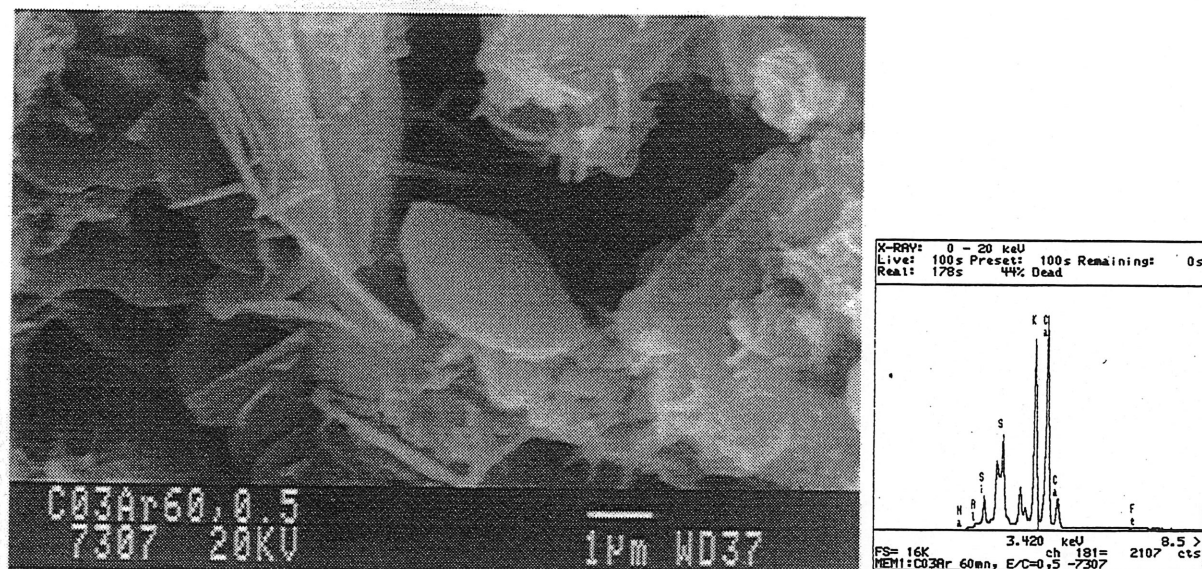


Figure 5.32 : Début de cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03Ar après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50

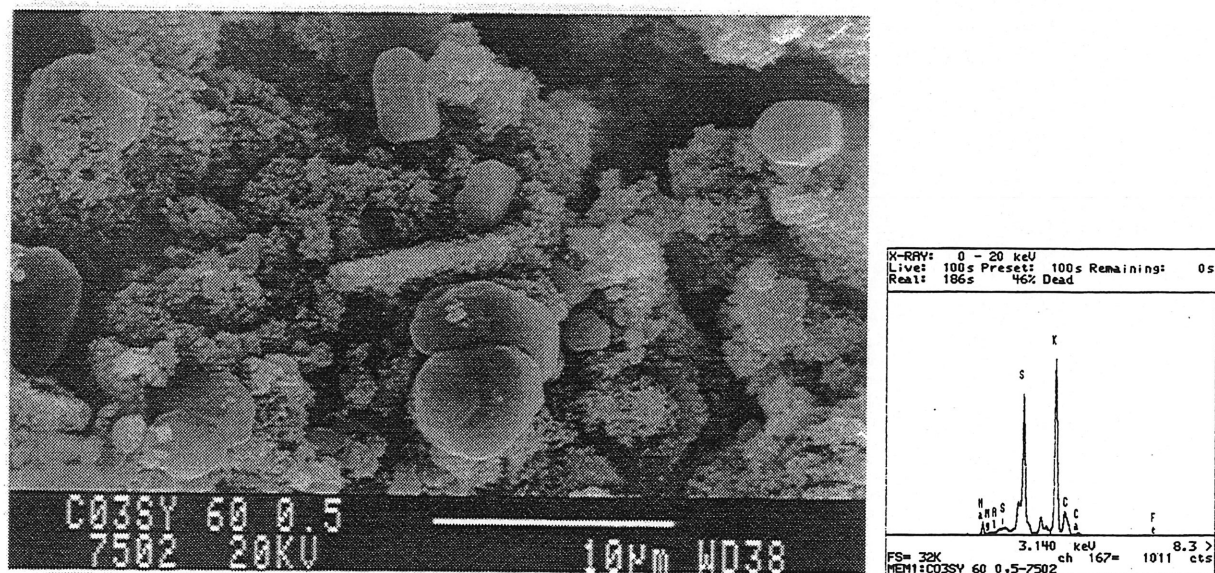


Figure 5.33 : Cristallisation de l'arcanite dans le coulis du ciment C03Sy après 60 minutes d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50



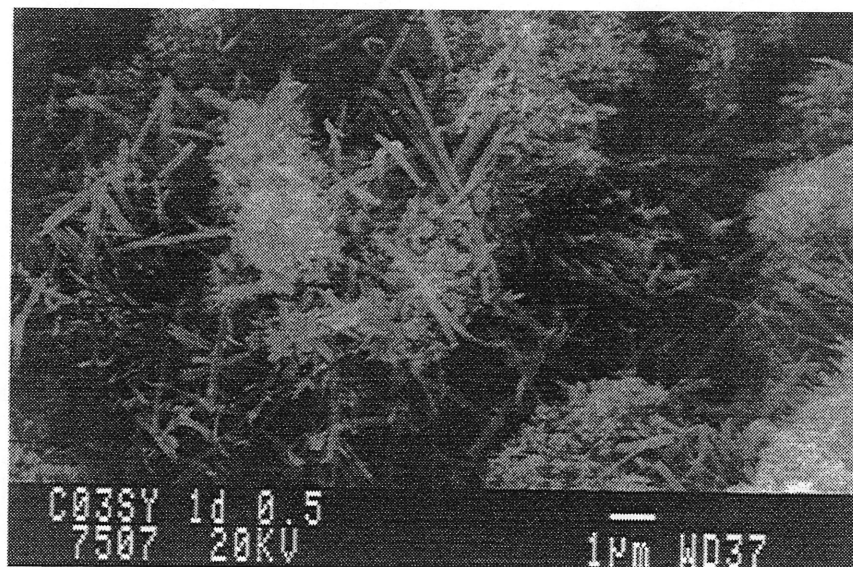


Figure 5.34 : Longues aiguilles d'ettringite et C-S-H fibreux (type 1) dans le coulis C03Sy après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50

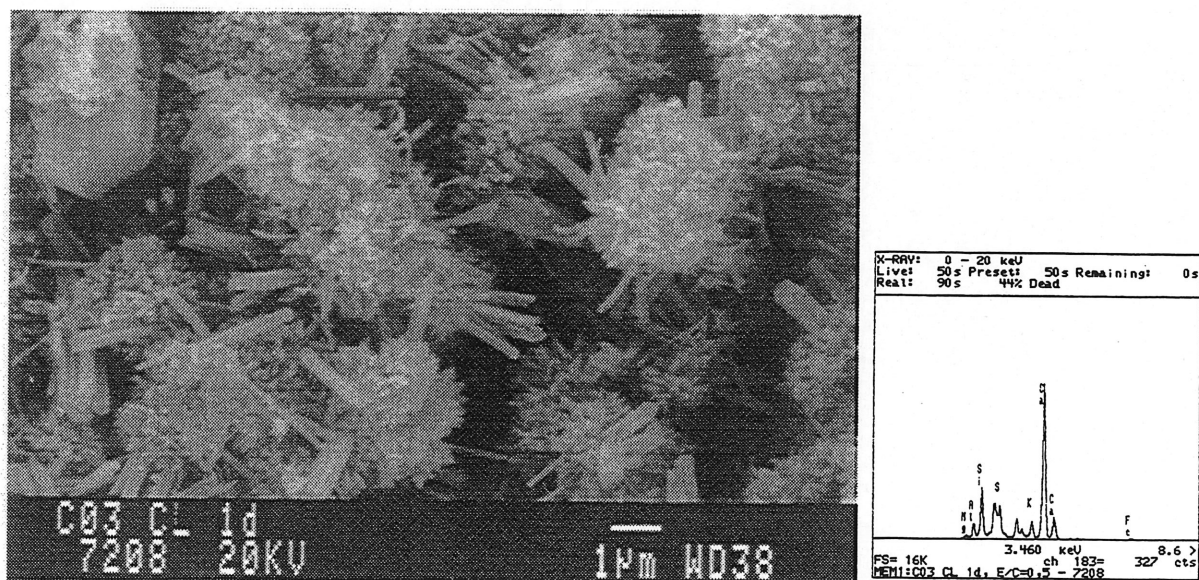


Figure 5.35 : Très larges aiguilles d'ettringite de faible longueur dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50

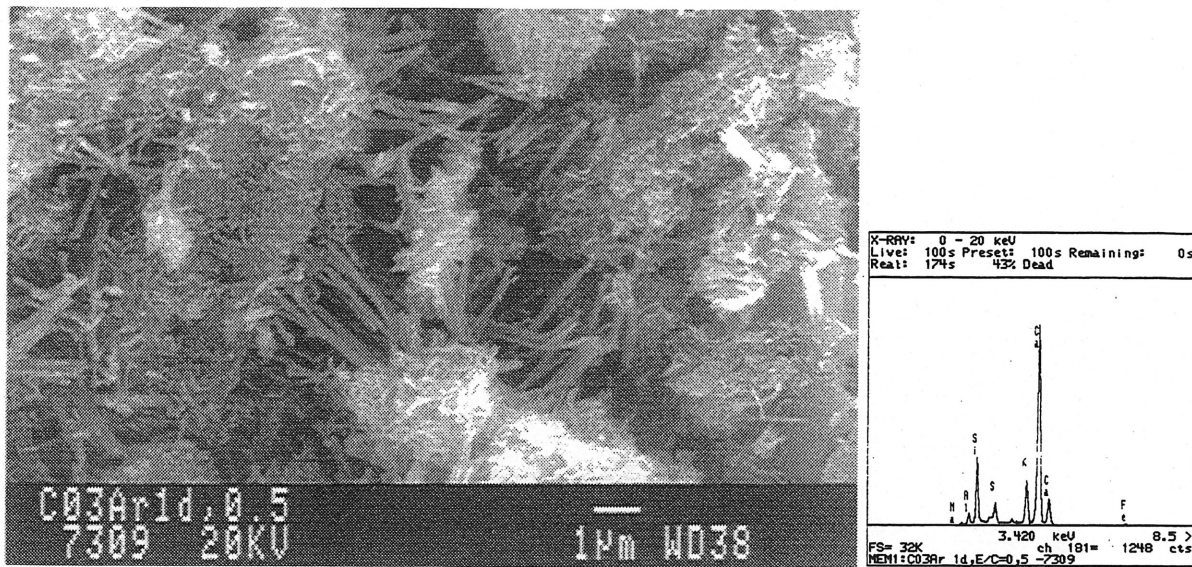


Figure 5.36 : Chevauchement d'aiguilles d'ettringite désorientées dans le coulis du ciment C03Ar après un jour d'hydratation.

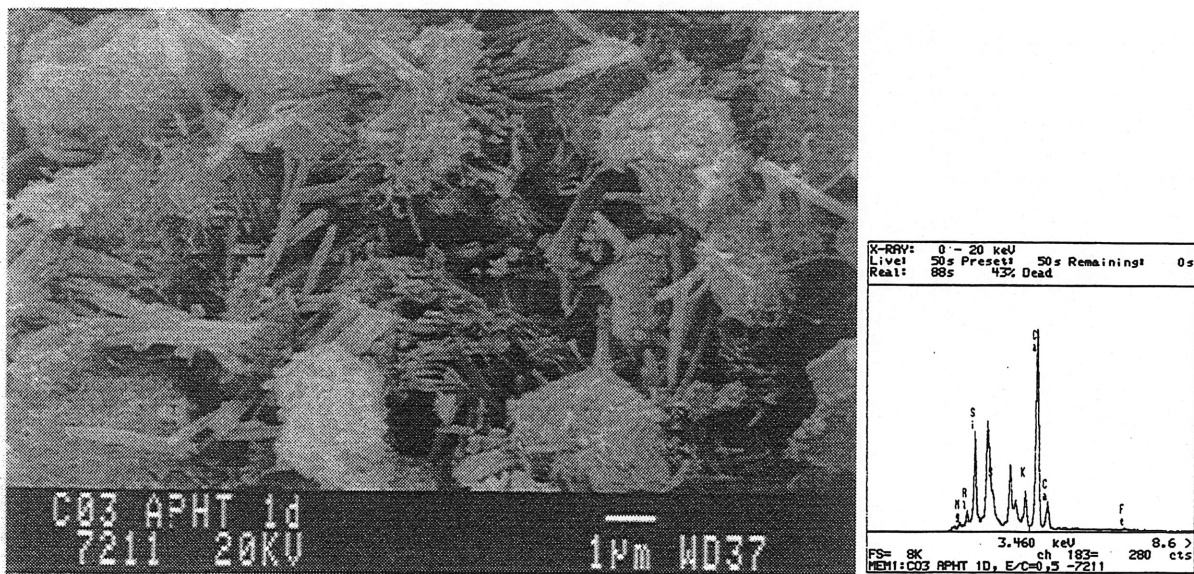


Figure 5.37 : Chevauchement d'aiguilles d'ettringite de différentes formes dans le coulis du ciment C03Aph après un jour d'hydratation

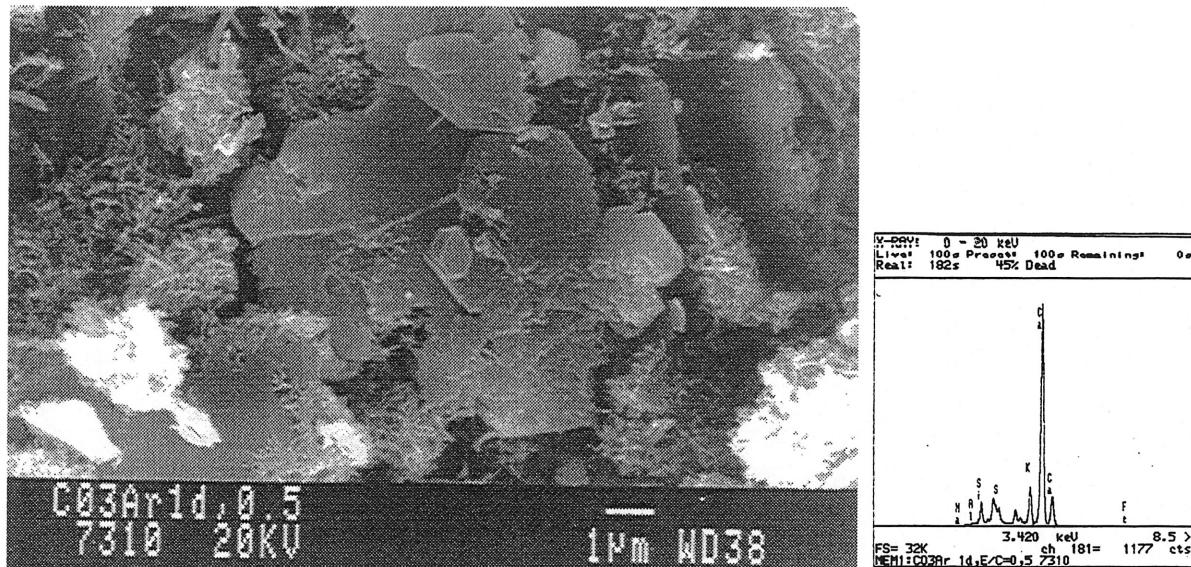


Figure 5.38 : Portlandite lisse avec des grains de potassium dans le coulis du ciment C03Ar après un jour d'hydratation pour un rapport E/C=0,50

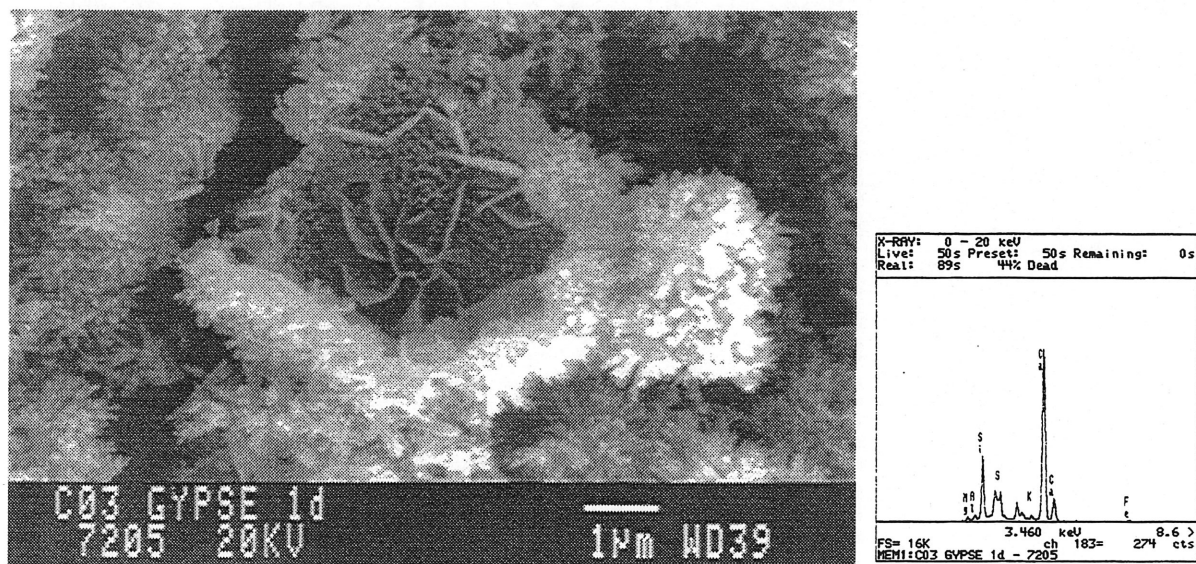


Figure 5.39: Formation du monosulfate sur un grain de  $C_3S$  entouré de C-S-H fibreux dans le coulis C03G, après un jour d'hydratation, pour un rapport E/C=0,50



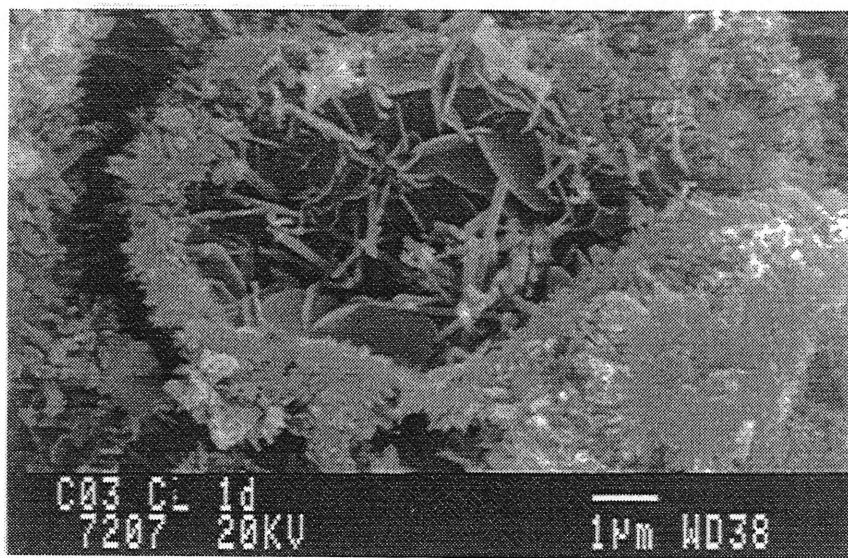
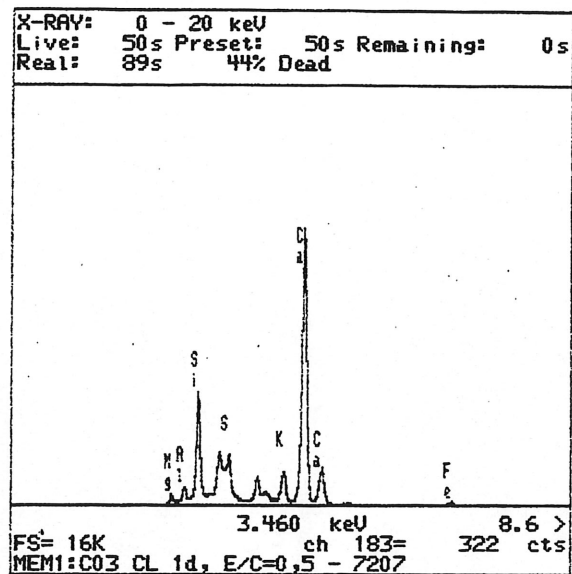


Figure 5.40: Monosulfate sous forme lamellaire entouré de C-S-H dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation pour un rapport E/C=0,50

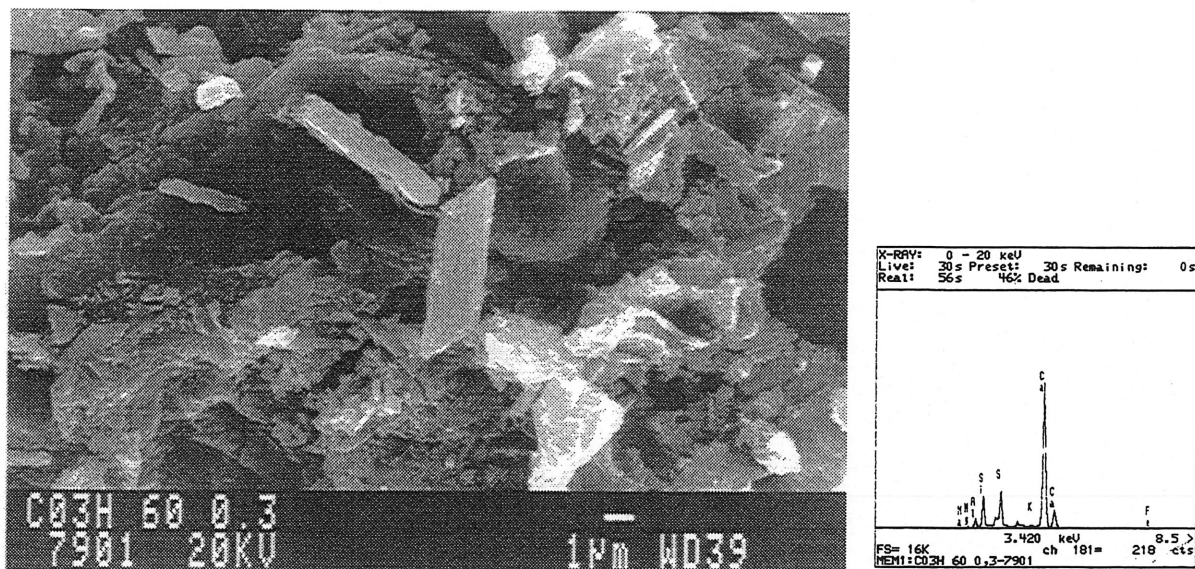


Figure 5.41 : Cristallisation du gypse secondaire dans le coulis du ciment C03H après 60 minutes d'hydratation pour un rapport E/C=0,30

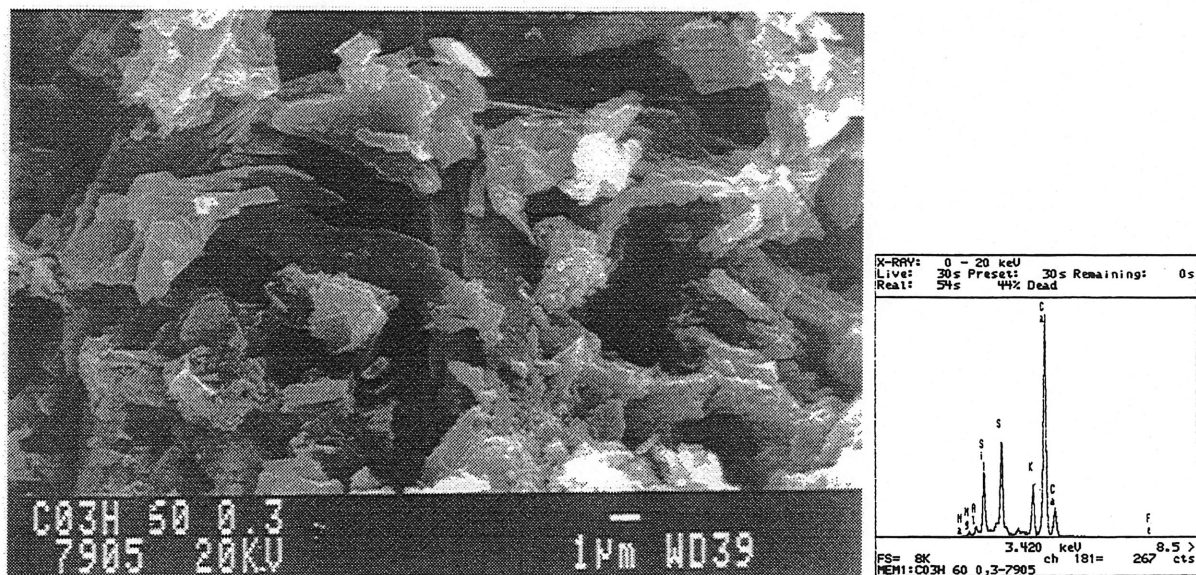


Figure 5.42 : Cristallisation de la syngenite dans le coulis du ciment C03H après 60 minutes d'hydratation pour un rapport E/C=0,30

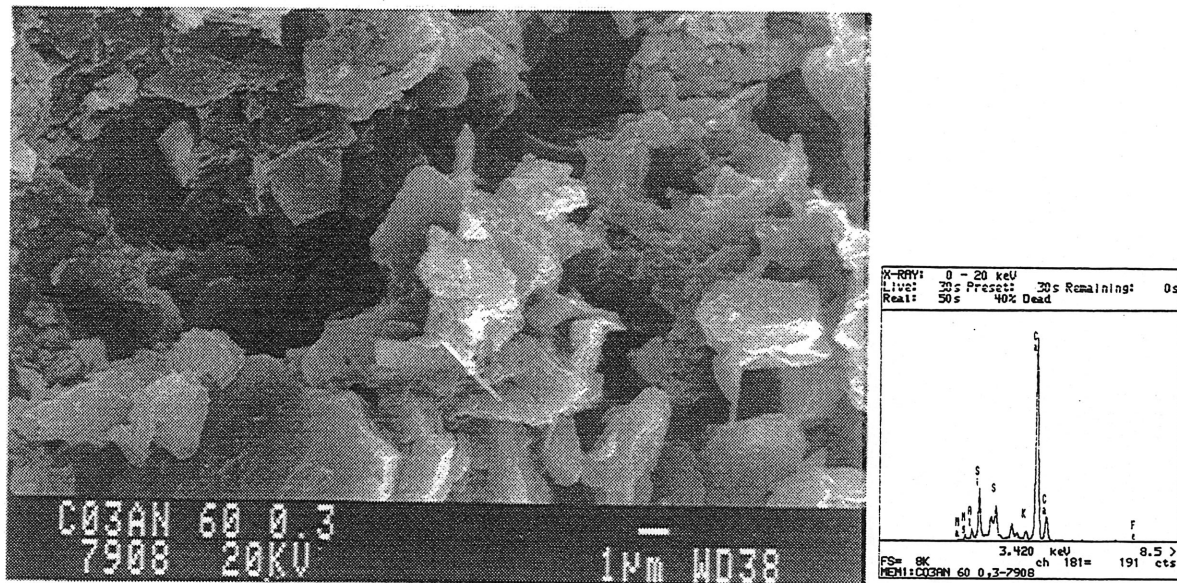


Figure 5.43 : Cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03An après 60 minutes d'hydratation pour un rapport E/C=0,30



Figure 5.44 : Cristallisation de la syngénite dans le coulis du ciment C03CL après 60 minutes d'hydratation pour un rapport E/C=0,30



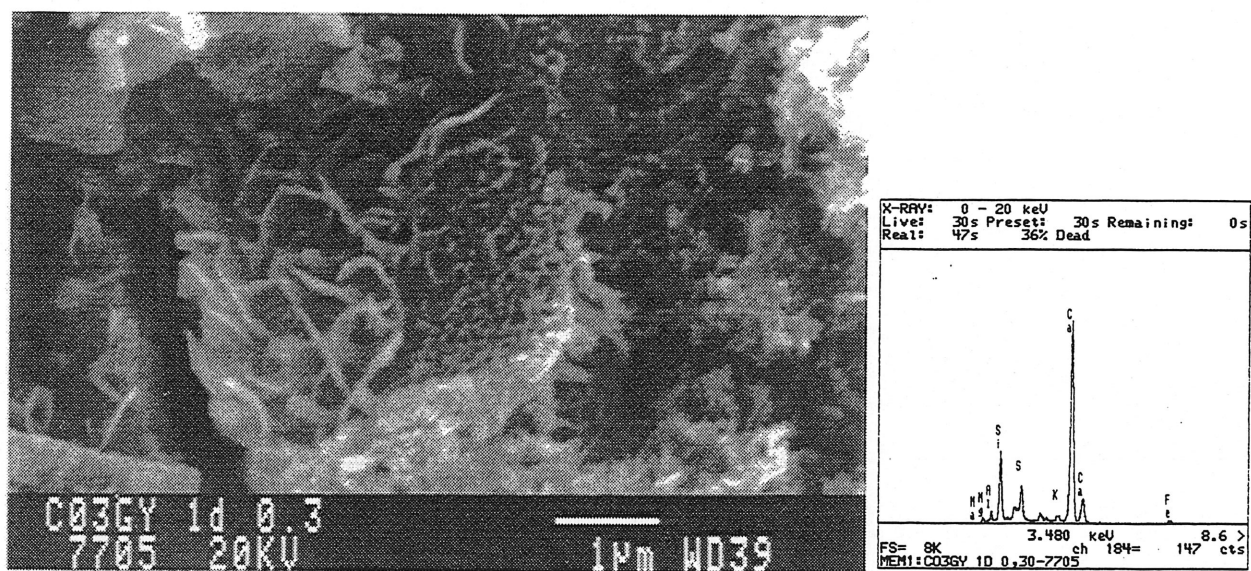


Figure 5.45 Formation du monosulfate dans le coulis du ciment C03G après un jour d'hydratation pour un rapport E/C=0,30

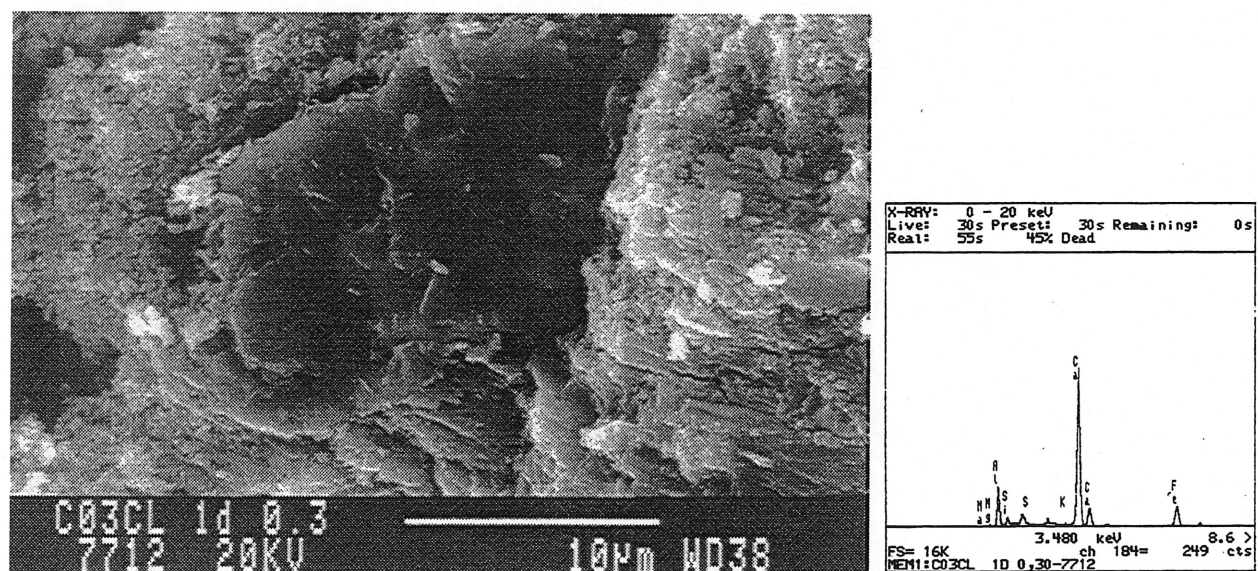


Figure 5.46 : Grain de C<sub>4</sub>AF non hydraté dans le coulis C03CL après un jour d'hydratation pour un rapport E/C=0,30

## 5.6 Calorimétrie

Les courbes de flux thermique dégagé au cours de l'hydratation des différents ciments des séries 1, 2 et 3 révèlent 4 étapes de réactions:

- Une réaction spontanée
- Une période dormante
- Une période d'accélération
- Une période de décélération

Les ciments avec arcanite et aphtitalite présentent les dégagements de température les plus élevés pour les 3 séries de ciments. Leurs courbes de flux thermiques montrent des périodes dormantes très courtes et les intensités les plus élevées (fig. 5.47, 5.48, 5.49, 5.50, 5.51 et 5.52).

Les ciments de la série 3 présentent un maximum du flux thermique plus élevé que les séries 1 et 2, qui ont des maxima et des périodes dormantes identiques

### Série 1

Au cours de l'hydratation des ciments C01H, C01An et C01G, les intensités des flux dégagés sont plus élevées que pour les ciments C01Sy et C01CL.

Les ciments C01G et C01Sy donnent des périodes dormantes plus courtes que les ciments C01CL et C01An (fig. 5.47). En effet, les courbes de dégagement de chaleur montrent que l'élévation de température est plus élevée pour les ciments avec gypse (ou syngénite) que pour les ciments C01CL, C01An et C01H (fig. 5.48).

### Série 2

Les courbes de flux thermique se divisent en deux groupes: les ciments C02Ar, C02Sy et C02Aph ont les périodes dormantes les plus courtes, alors que, les périodes dormantes des ciments C02CL, C02H, C02An et C02G sont prolongées.

Les ciments C02G, C02H, C02Ar, C02Sy et C02CL présentent la même intensité de flux. Par contre, le ciment C02An a le flux le plus faible (fig. 5.49 et 5.50).

### Série 3

Au cours de leur hydratation, les ciments C03CL, C03Sy, C03An et C03H ont des

dégagements de chaleur prolongés, cependant, le ciment C03CL présente la température la plus élevée. Le dégagement de chaleur au cours de l'hydratation du ciment C03G commence après 5 heures (fig. 5.51)

Le ciment C03CL donne une période dormante plus courte que les ciments C03G, C03An et C03H (fig. 5.52).

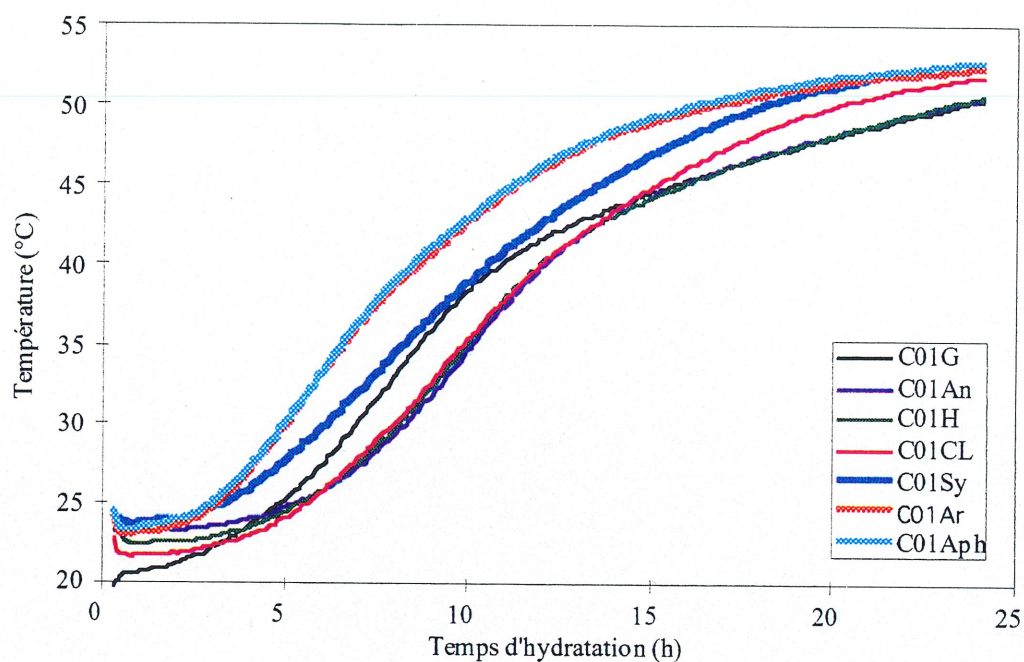


Figure 5.47 : Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 1

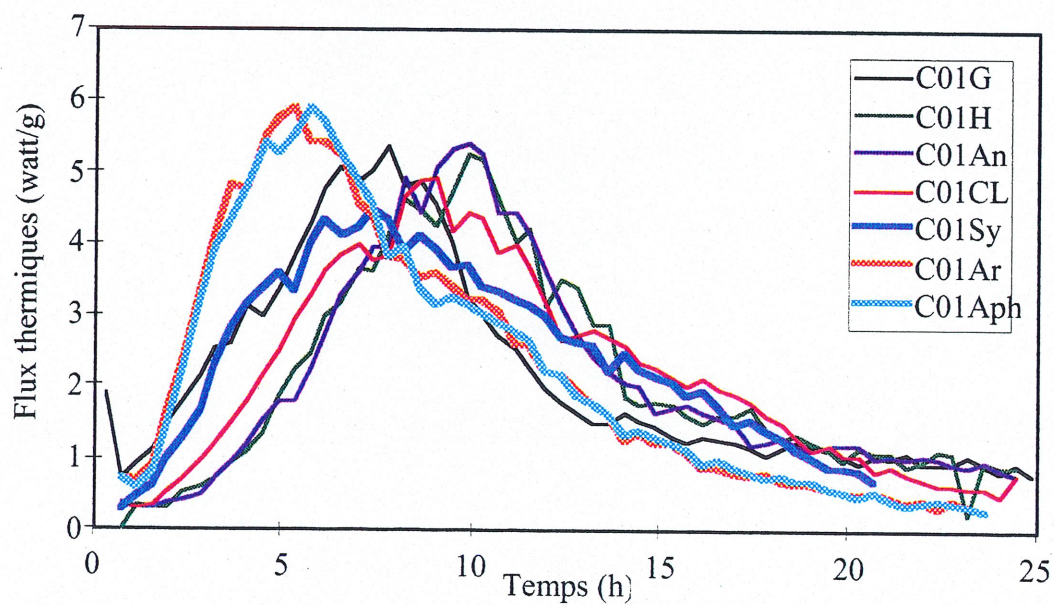


Figure 5.48 : Flux thermique dégagés lors de l'hydratation des ciments de la série 1



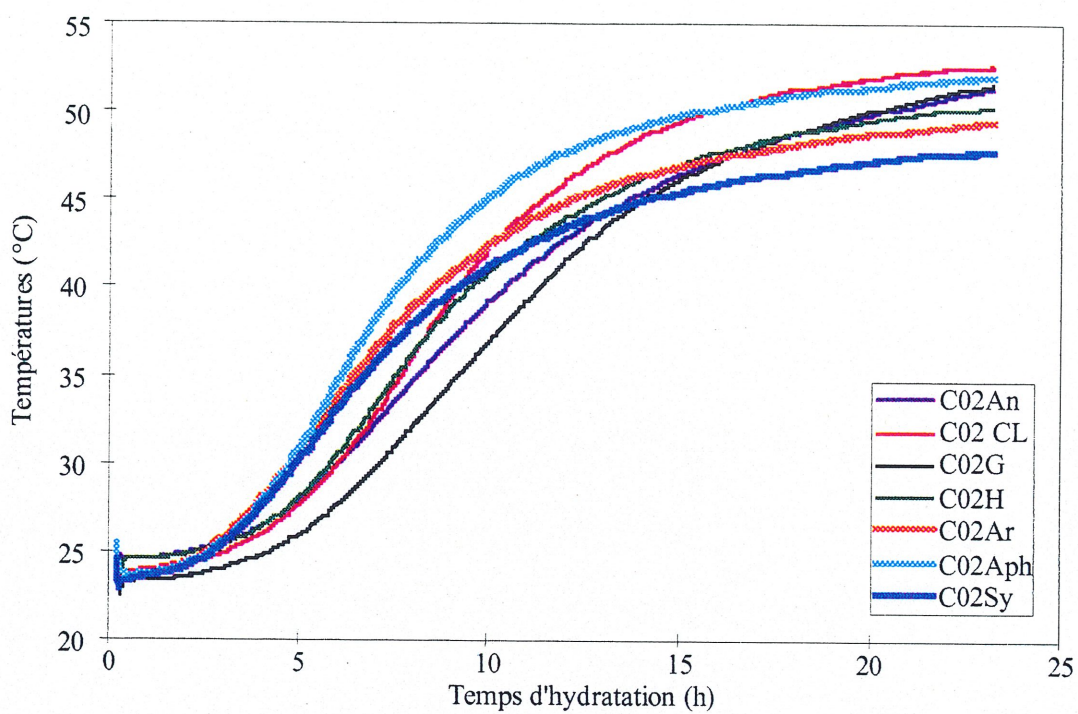


Figure 5.49 : Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 2

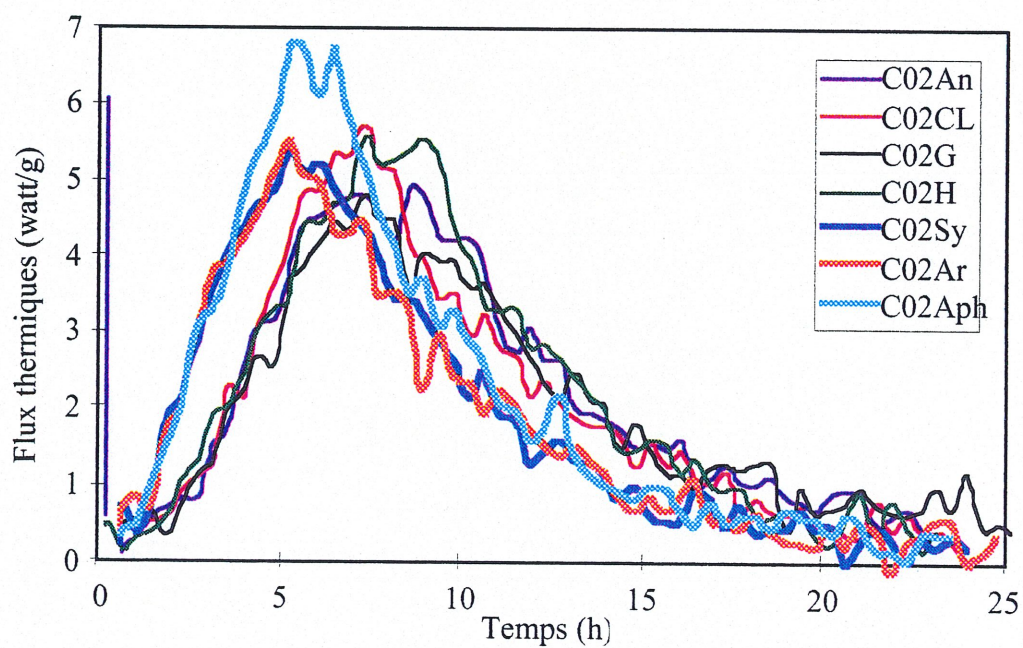


Figure 5.50 : Flux thermique dégagés au cours de l'hydratation des ciments de la série 2



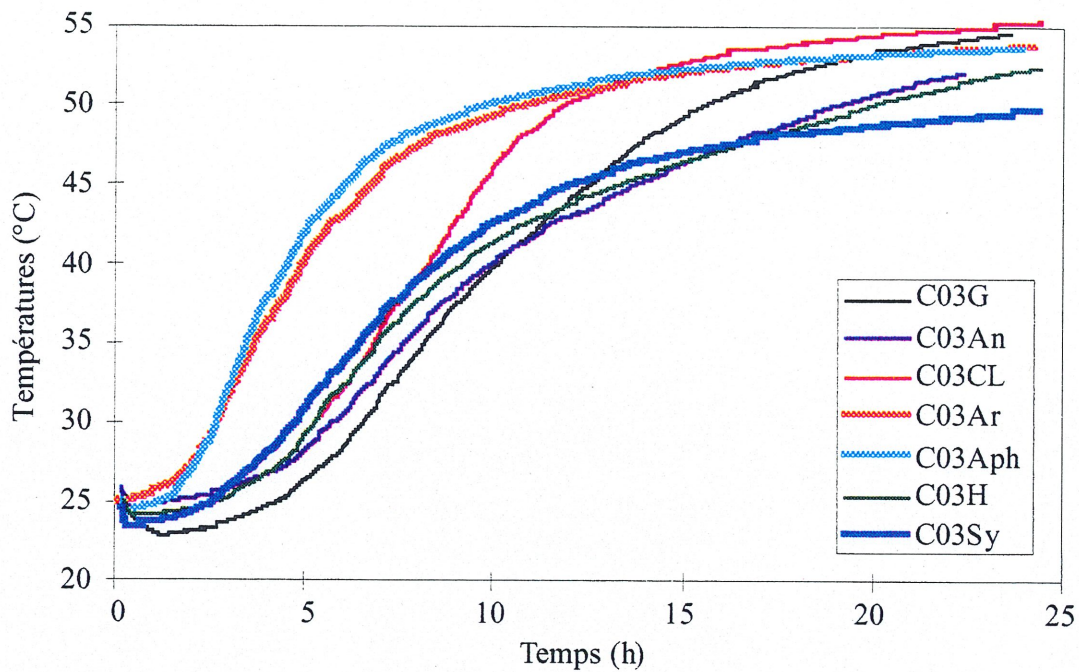


Figure 5.51 : Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation des ciments de la série 3

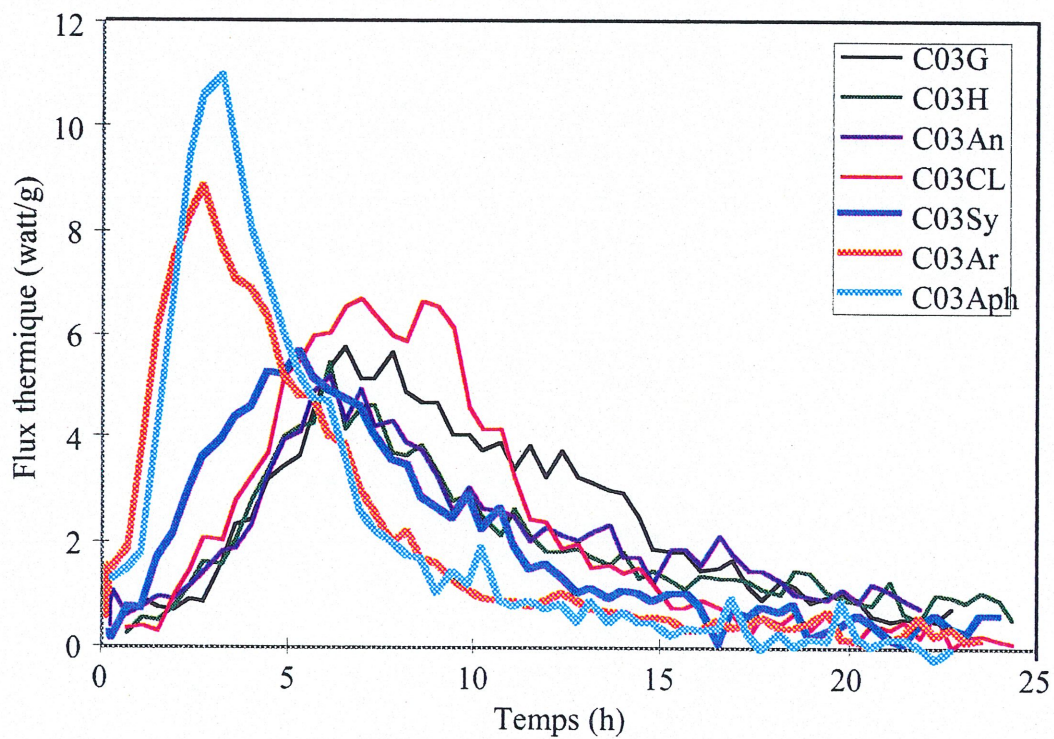


Figure 5.52 : Flux thermique dégagés au cours de l'hydratation des ciments de la série 3

## 5.7 Analyse des solutions

Les résultats d'analyses des solutions interstitielles des coulis des ciments des séries 2 et 3 sont présentés dans les figures 5.53 et 5.54.

La comparaison des teneurs en ions sulfates, montre qu'il existe une grande différence entre les solutions avec sulfates alcalins et les solutions avec anhydrite, gypse ou hémihydrate. Ceci est attribué à la différence de solubilité de l'anhydrite, du gypse et d'hémihydrate par rapport aux sulfates alcalins.

À un temps d'hydratation donné, l'arcanite et l'aphtitalite ont plus d'ions sulfates que la langbeinite de calcium et la syngénite. Les ciments avec hémihydrate, anhydrite ou gypse ont des quantités de soufre rapprochées.

Les ciments avec gypse, hémihydrate ou anhydrite présentent les mêmes quantités d'ions calcium dans la solution interstitielle. Alors que les solutions des ciments sans sulfate (clinkers) sont les plus pauvres.

Les solutions C02Aph et C02Ar présentent les quantités les plus élevées d'ions aluminium, fer et silicium. Ceci est peut être dû à l'activation des phases  $C_4AF$  et  $C_3S$  qui passent en solution plus rapidement.

Les solutions C02Aph et C03Aph sont les plus riches en ions  $Na^+$ , alors que les autres solutions ont des concentrations beaucoup plus faibles. Ceci est bien entendu attribué à la quantité de sodium venant de l'aphtitalite et à la solubilité élevée de ce dernier.

En résumé, nous remarquons que les ciments avec aphtitalite et arcanite se détachent des autres ciments. Nous remarquons que la quantité d'ions calcium en solution entre 10 et 60 minutes est élevée dans ce cas. Le soufre en solution montre d'abord la solubilité élevée des sulfates alcalins. Il est intéressant de remarquer l'importance des ions aluminium, fer et silice en solution surtout dans le cas de l'aphtitalite. La différence en ions sulfates dans les ciments avec aphtitalite par rapport à ceux avec arcanite pourrait s'expliquer par la précipitation de la syngénite dans le cas des ciments avec arcanite (voir fig. 5.53 et 5.54).

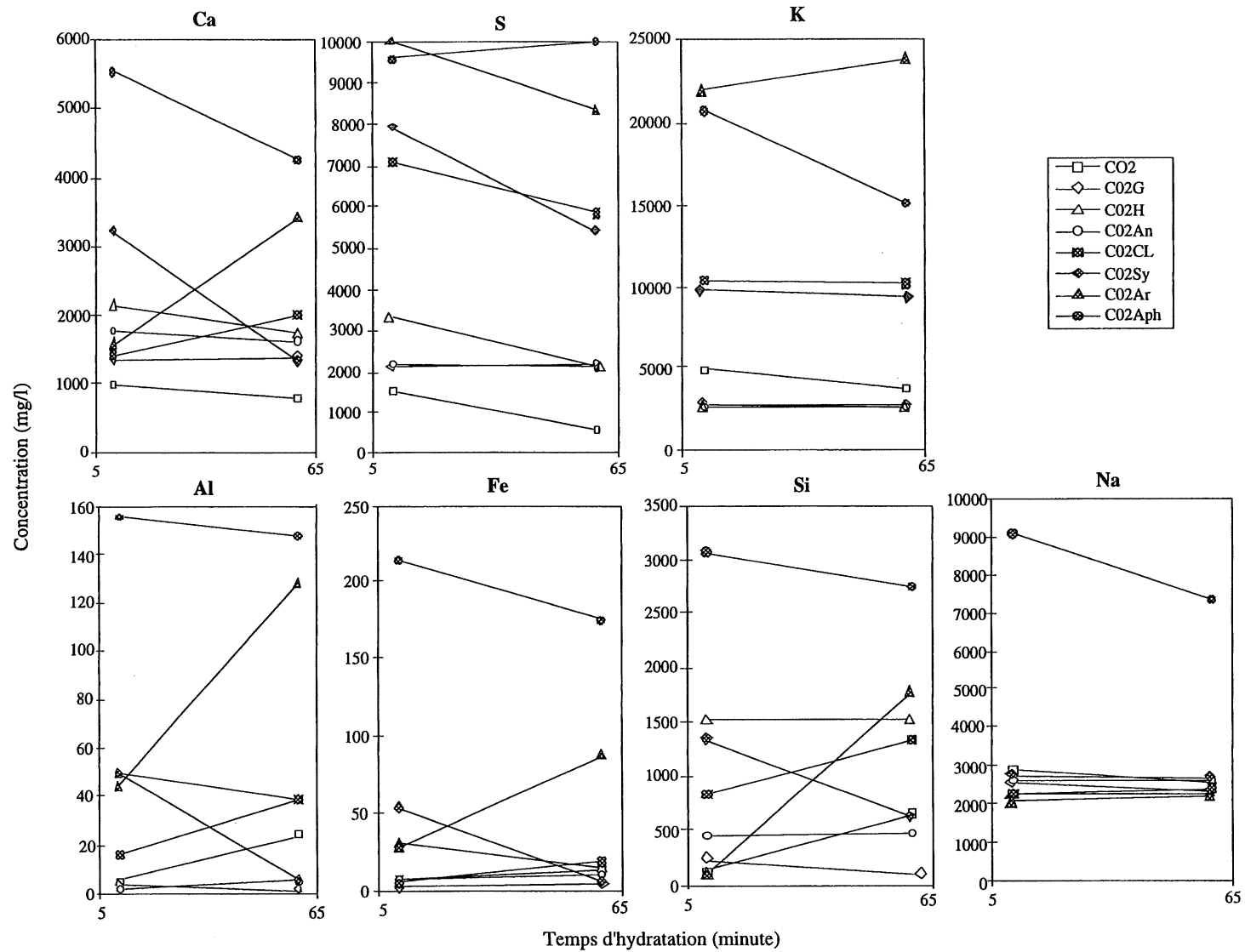


Figure 5.53: Analyse des solutions interstitielles des coulis de ciment de la série 2, pour un rapport E/C=0,50, après 10 et 60 minutes d'hydratation.

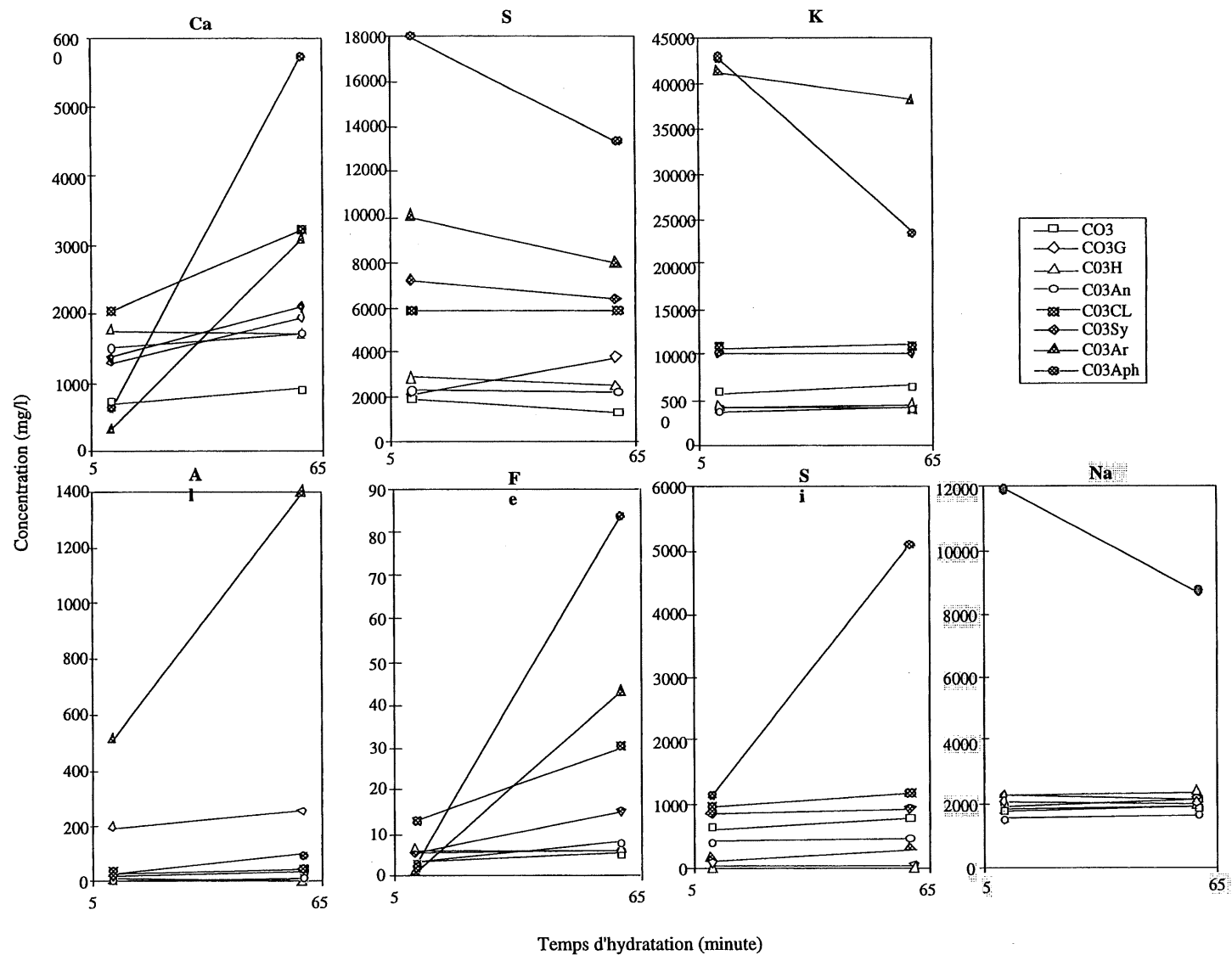


Figure 5.54: Analyse des solutions interstitielles des coulis de ciment de la série 3, pour un rapport E/C=0,50, après 10 et 60 minutes d'hydratation.

## 6 Étude du comportement physique du ciment en fonction de la forme de sulfate alcalin

### 6.1 Temps de prise

Nous rappelons que ces ciments ont été fabriqués en utilisant les deux types de clinkers (K02 et K03) et des combinaisons de chaque forme de sulfate alcalins avec du gypse et de l'hémihydrate. Tous les ciments étudiés ont le même taux en alcalis équivalents de 1,2%. On a conservé 3% de  $\text{SO}_3$  pour les ciments de la série 4 et 4,5% pour les ciments de la série 5.

Cet essai a été effectué sur des mortiers (obtenus après tamisage du béton sur un tamis de 5 mm), pour deux rapports eau/ciment : 0,50 et 0,38. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 6.1 et 6.2.

Tableau 6.1 : Temps de prises initiale et finale des mortiers des ciments des séries 4 et 5 pour un rapport E/C=0,50

E/C=0,50	Série 4				Série 5				Référen.
Ciment	C04CL	C04SY	C04Ar	C04Aph	C05CL	C05SY	C05Ar	C05Aph	T 10
prise in (min)	340	300	350	350	315	280	280	280	300
prise fi (min)	420	375	390	396	390	360	350	350	390

Tableau 6.2 : Temps de prises initiale et finale des mortiers des ciments des séries 4 et 5 pour un rapport E/C=0,38

E/C=0,38	Série 4				Série 5				Référen.
Ciment	C04CL	C04SY	C04Ar	C04Aph	C05CL	C05SY	C05Ar	C05Aph	T 10
prise in (min)			430	427	370	330	350	350	400
prise fi (min)			500	500	430	390	430	430	490

#### Pour un rapport E/C=0,50

Au niveau de la série 4, le C04SyGH donne les mêmes temps de prise que la référence. Les mortiers des ciments C04CLGH, C04ArGH et C04AphGH ont des temps de prise légèrement supérieurs. Le C04ArGH et le C04AphGH ont le temps de prise initial le plus long, mais la prise finale se fait rapidement par rapport aux autres ciments.

Au niveau de la série 5, le ciment C05CLGH donne les mêmes temps de prise que la référence. Par contre les ciments C05SyGH, C05ArGH et C05AphGH donnent des temps de prise plus courts.

#### Pour un rapport E/C=0,38

Le mortier du ciment C05SyGH a les temps de prise les plus courts. Par contre, les mortiers des ciments C05ArGH, C05CLGH et C05AphGH ont des temps de prise légèrement supérieurs.

### **6.2 Rhéologie des coulis de ciment**

Cette étude a été effectuée par l'essai de mini cône d'affaissement pour deux rapports eau/ciment (0,50 et 0,30).

#### Pour un rapport E/C=0,50

Les courbes étalement en fonction du temps d'hydratation de la série 4 révèlent deux groupes de ciment : le C04ArGH et le C04AphGH qui donnent des chutes d'affaissement élevées entre 10 et 120 minutes d'hydratation, ceci est dû à l'accélération de la cinétique d'hydratation par la présence d'une forte concentration des ions alcalins aux dépens des ions calcium, toutefois leurs étalements demeurent acceptables (Voir Fig. 6.2). Par contre, les ciments avec la syngénite ou la langbeinite de calcium donnent des étalements nettement meilleurs.

Même si les 4 ciments de la série 5 ont le même taux en alcalis équivalent, le ciment C05CLGH donne le plus faible étalement (autour de 100 mm à 10 minutes d'hydratation),

cela est dû probablement à la cristallisation de la syngénite et du gypse (Voir Fig. 6.1). Les ciments C05ArGH, C05AphGH et C05SyGH donnent des étalements nettement meilleurs (entre 130 et 140 mm).

Si on compare les types de clinkers utilisés, on remarque que les ciments de la série 4 donnent des étalements plus élevés que ceux de la série 5. Il est important de rappeler que les ciments de la série C03 (série 5), sont caractérisés par 9% de  $C_3A$  et 4,5% de  $SO_3$ , alors que les ciments de la série C02 (série 4), sont caractérisés par 6% de  $C_3A$  et 3% de  $SO_3$ .

#### Pour un rapport E/C=0,30

Les ciments de la série 4 donnent des points de saturation en superplastifiant différents : 0,6% de superplastifiant pour les coulis des ciments C04CLGH et C04SyGH, et 0,8% de superplastifiant pour les coulis des ciments C04ArGH et C04AphGH. Cela semble être dû à la compatibilité de la langbeinite de calcium et de la syngénite avec le superplastifiant. Les coulis des ciments de la série 5 présentent le même point de saturation (0,8% de S.P.)

La figure 6.3 montre qu'à 0,6% de superplastifiant on obtient deux groupes de ciment (même résultat pour le rapport E/C=0,50), les ciments C04SyGH et C04CLGH donnent les meilleurs étalements (autour de 145 mm à 10 minutes d'hydratation). Par contre les ciments C04AphGH et C04ArGH donnent des étalements de 120 mm à 10 minutes d'hydratation.

Cependant, les coulis de ciments de la série 5 ont des diamètres d'étalement entre 149 et 142 mm à 10 minutes d'hydratation. Le ciment C05CLGH présente le meilleur étalement. Par contre le C05SyGH donne des chutes d'étalement les plus élevées (Voir fig. 6.4).

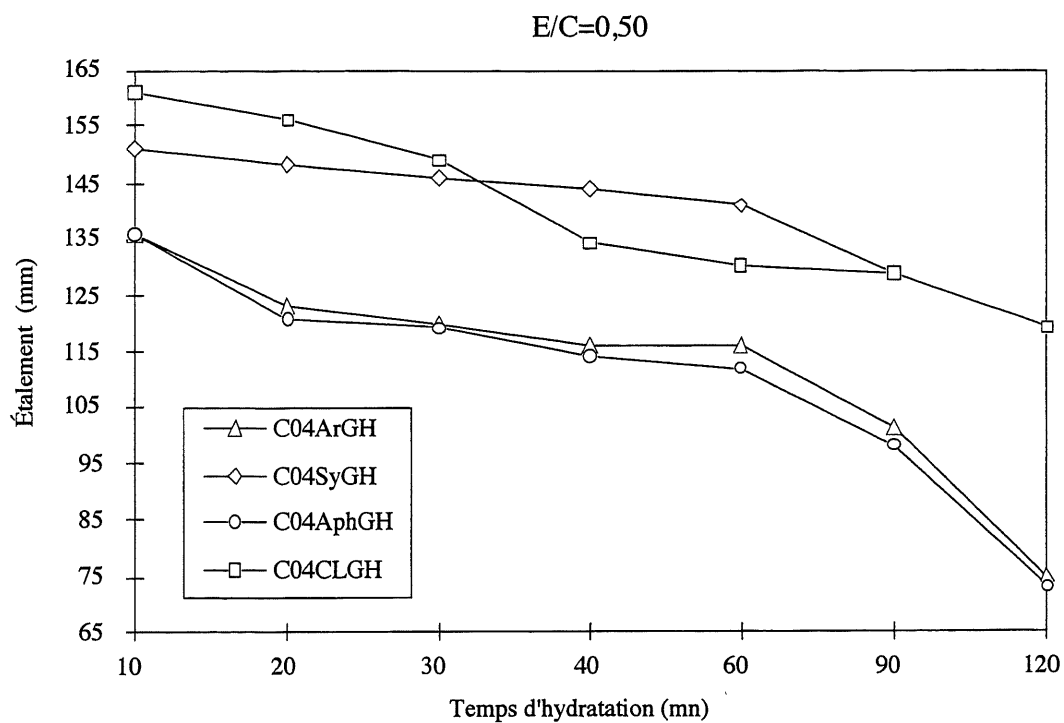


Figure 6.1: Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 4 pour un rapport  $E/C=0,50$ .

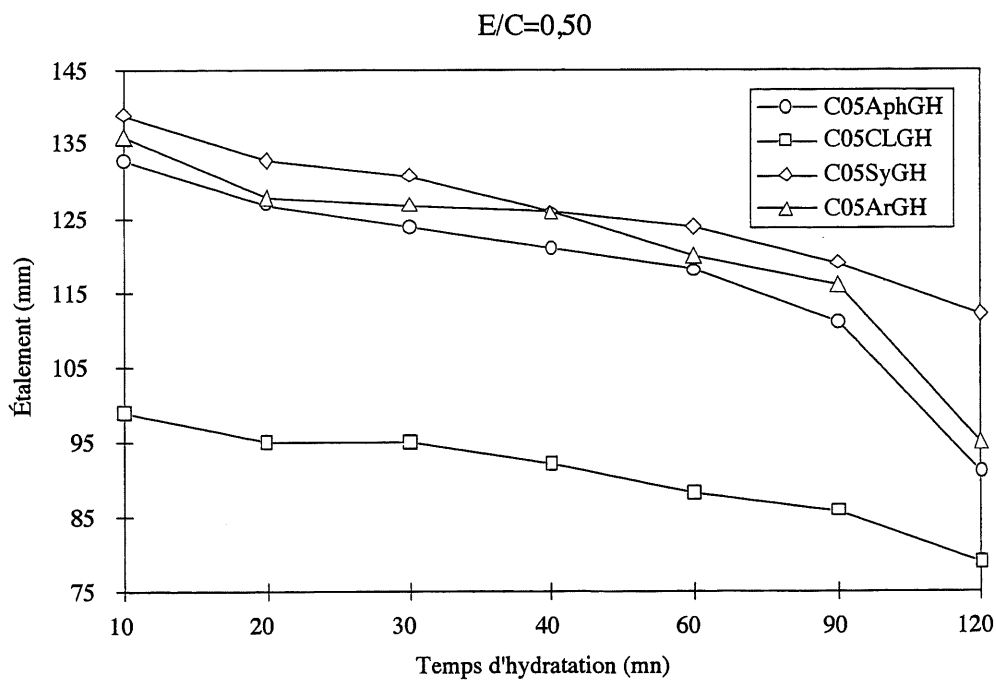


Figure 6.2: Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 5 pour un rapport  $E/C=0,50$ .



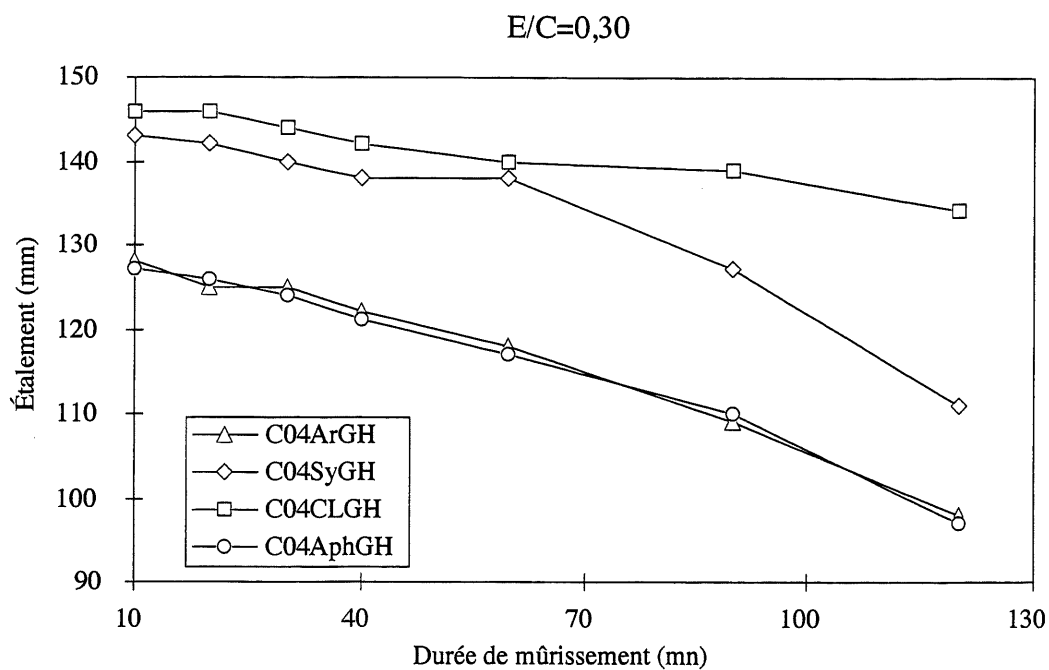


Figure 6.3 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 4 pour un rapport  $E/C=0,30$ .

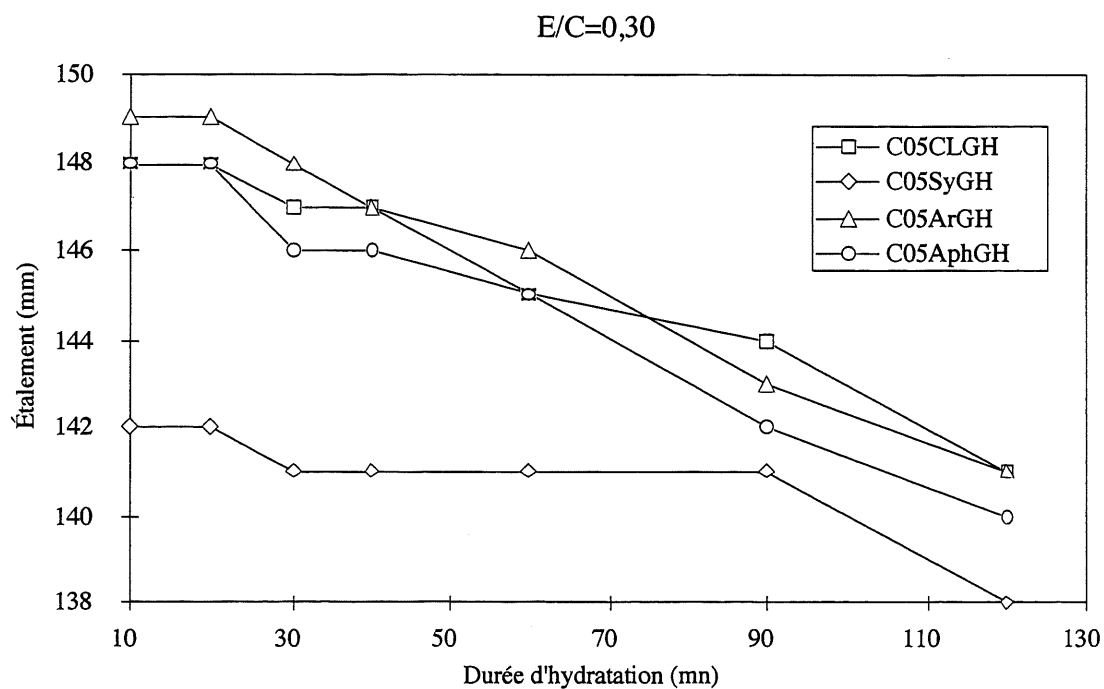


Figure 6.4 : Étalement en fonction du temps d'hydratation des coulis des ciments de la série 5 pour un rapport  $E/C=0,30$ .

### 6.3 Résistance à la compression

Les résistances à la compression ont été effectuées sur des cubes de mortier à 1, 7 et 28 jours pour deux rapport eau/ciment (0,50 et 0,30).

On a utilisé un ciment type 10 commercial comme référence dont les résistances à la compression à 1 et 7 jours restent inférieures à celle des ciments des deux séries 4 et 5. À 28 jours, la résistance à la compression de la référence se rapproche de celles des ciments C04ArGH, C04AphGH, C05ArGH et C05AphGH, et même elle les dépasse lorsque le rapport E/C est de 0,30.

#### Pour un rapport E/C=0,50

À jeune âge, les résistances à la compression des mortiers de ciments de la série 4 sont égales à celles de la série 5.(voir fig. 6.5 et 6.6).

Le ciment C05CLGH donne la résistance à la compression la plus faible de la série 5, par contre le ciment C04CLGH donne le meilleur développement de la résistance.

#### Pour un rapport E/C=0,30

Les résistances à la compression des mortiers de ciments C05ArGH et C05AphGH sont les plus faibles de la série 5. Elles se rapprochent des résistances à la compression des mortiers de ciments de la série 4 (voir fig. 6.7 et 6.8), cependant, les ciments C05CLGH et C04CLGH donnent les meilleurs développements de résistance des deux séries de ciments.

Les ciments avec arcanite ou aphtitalite donnent les mêmes résistances à la compression. Les ciments avec syngénite donnent des résistances légèrement supérieures.

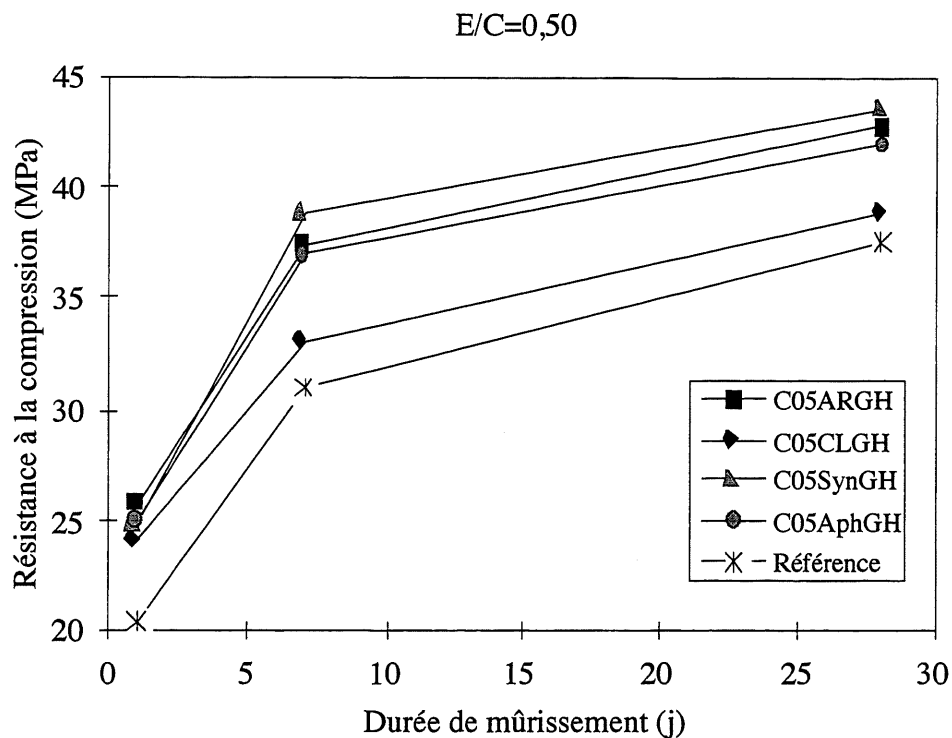


Figure 6.5 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 5 pour un rapport  $E/C=0,50$ .

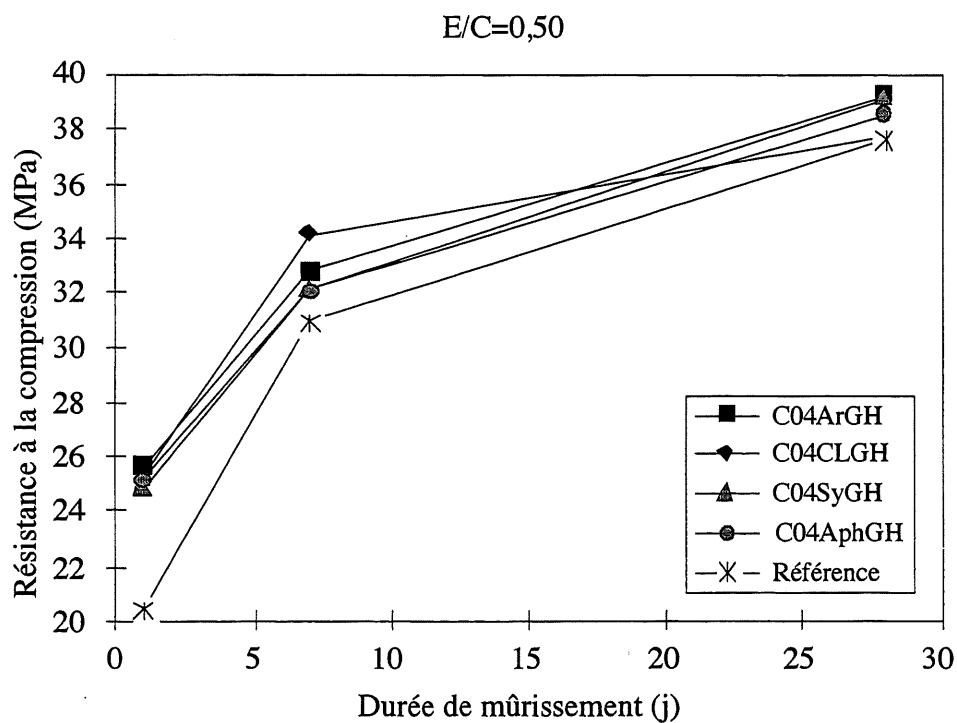


Figure 6.6 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 4 pour un rapport  $E/C=0,50$ .

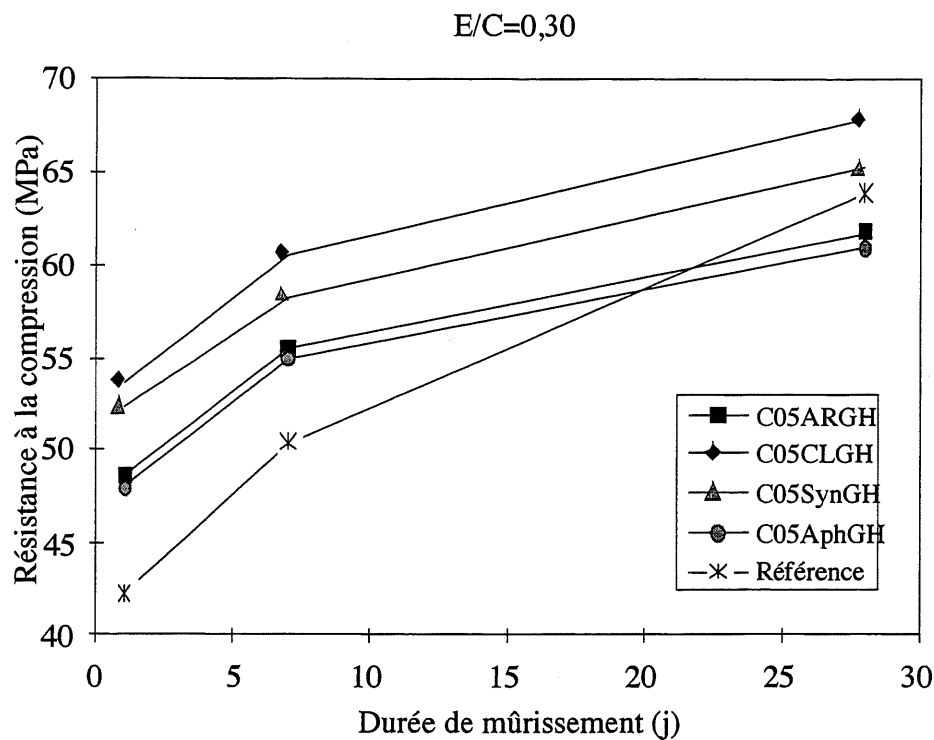


Figure 6.7 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 5 pour un rapport  $E/C=0,30$ .

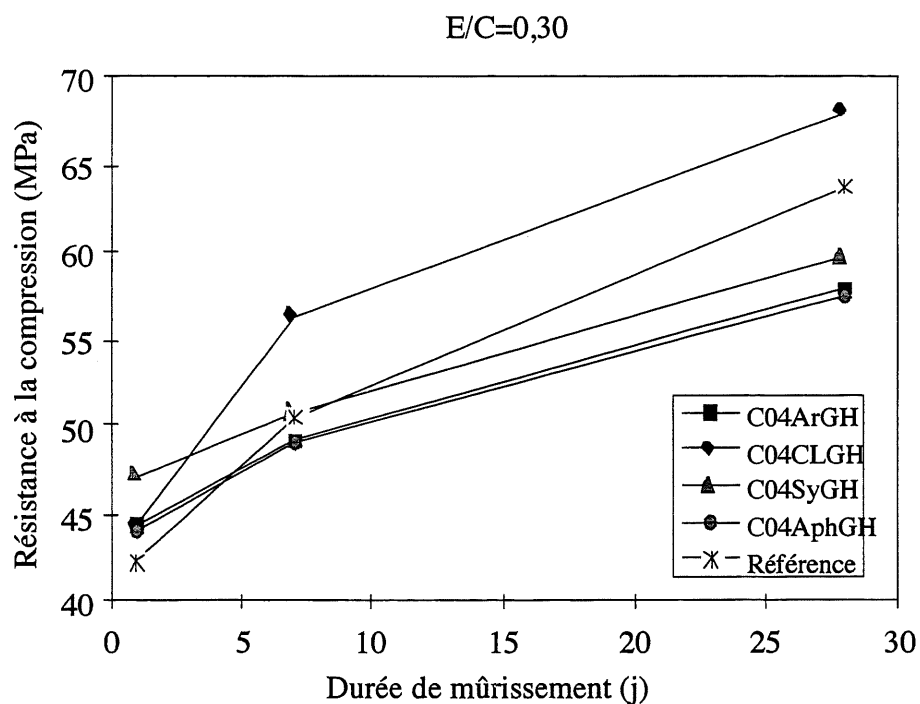


Figure 6.8 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des mortiers des ciments de la série 4 pour un rapport  $E/C=0,30$ .

## 6.5 Essais sur béton

### 6.5.1 Introduction

Le tableau 6.3 présente la composition des différents bétons confectionnés, toutes les masses des granulats sont exprimées à l'état saturé superficiellement sec. Au total, 16 bétons ont été réalisés comme dans le cas des coulis.

Tableau 6.3 : Formulation des bétons

Eau/Ciment	E/C=0,50	E/C=0,38
Ciment (kg)	350	350
Eau (kg)	175	133
Sable (kg)	825	816
Pierre (kg)	1050	1100
Superplastifiant	0	1 %

### 6.5.2 Affaissement

Tous les affaissements ont été mesurés entre 10 et 15 minutes. Pour un rapport E/C=0,30, les affaissements des bétons des deux séries de ciments sont nuls; il a fallu ajouter de l'eau jusqu'à atteindre un rapport eau/ciment de 0,38 pour avoir des maniabilités acceptables, donc nous parlerons plus de 0,38 que de 0,30.

#### Pour un rapport E/C=0,50

Les bétons des ciments C04ArGH, C04Aph, C05ArGH, C04AphGH, C05SyGH et C04SyGH présentent les meilleurs affaissements avec des affaissements autour de 150 mm. Par contre les bétons des ciments C04CLGH et C05CLGH ont des affaissements nettement inférieurs; c'est probablement à cause de la cristallisation du gypse ou/et de la syngénite ou peut-être à cause de la fausse prise. (tableau 6.4)

#### Pour un rapport E/C=0,38

Les ciments C05CLGH, C05ArGH et C05AphGH donnent des affaissements très proches (165, 165 et 155 respectivement). Le ciment C05SyGH donne le plus faible affaissement.

Tableau 6.4 : Affaissement des bétons des ciments des séries 4 et 5 pour les rapports E/C=0,50 et E/C=0,38.

	Série 4				Série 5				Référe.
Ciment	C04CL	C04SY	C04Ar	C04Aph	C05CL	C05SY	C05Ar	C05Aph	T 10
E/C=0,50	95	150	145	145	55	150	155	155	90
E/C=0,38			185	180	165	120	165	155	80

#### **6.5.3 Résistance à la compression**

Les essais de résistance à la compression effectués sur béton confirment les résultats obtenus sur mortiers.

À jeune âge, les ciments de la série 5 présentent les mêmes résistances à la compression. Par contre entre 7 et 28 jours les ciments C05CLGH et C05SyGH se distinguent par de meilleures augmentations de résistances. Les ciments C05AphGH et C05ArGH donnent des résistances acceptables.

#### Pour un rapport E/C=0,50

Les résistances à la compression à un jour des bétons de ciments de la série 4 se rapprochent de celles des bétons de ciments de la série 5 (fig. 6.9 et 6.10).

Les ciments C04ArGH, C04AphGH, C05ArGH et C05AphGH donnent le même développement de la résistance; cela veut dire que l'arcanite et l'aphtitalite augmentent la réactivité du clinker K02, mais leur influence sur le clinker type 30 est moins visible.

Au niveau de la série 4, c'est le ciment C04SyGH qui donne le meilleur développement de la résistance; le ciment C04CLGH est deuxième avec les mêmes résistances que la référence.

### Pour un rapport E/C=0,38

Les résistances à la compression des bétons de ciments de la série 5 sont tous supérieures à la référence. Le C05CLGH donne le meilleur développement de résistance, par contre, en présence de superplastifiant, la résistance à la compression du béton de ciment C05SyGH diminue (voir fig. 6.11).

Les bétons des ciments C05AphGH et C05ArGH ont des résistances à la compression les plus élevées à un jour et les plus faibles à 28 jours. Il semble qu'il y a activation de la cinétique d'hydratation à cause de la présence d'une quantité élevée d'ions alcalins au dépend des ions calcium.

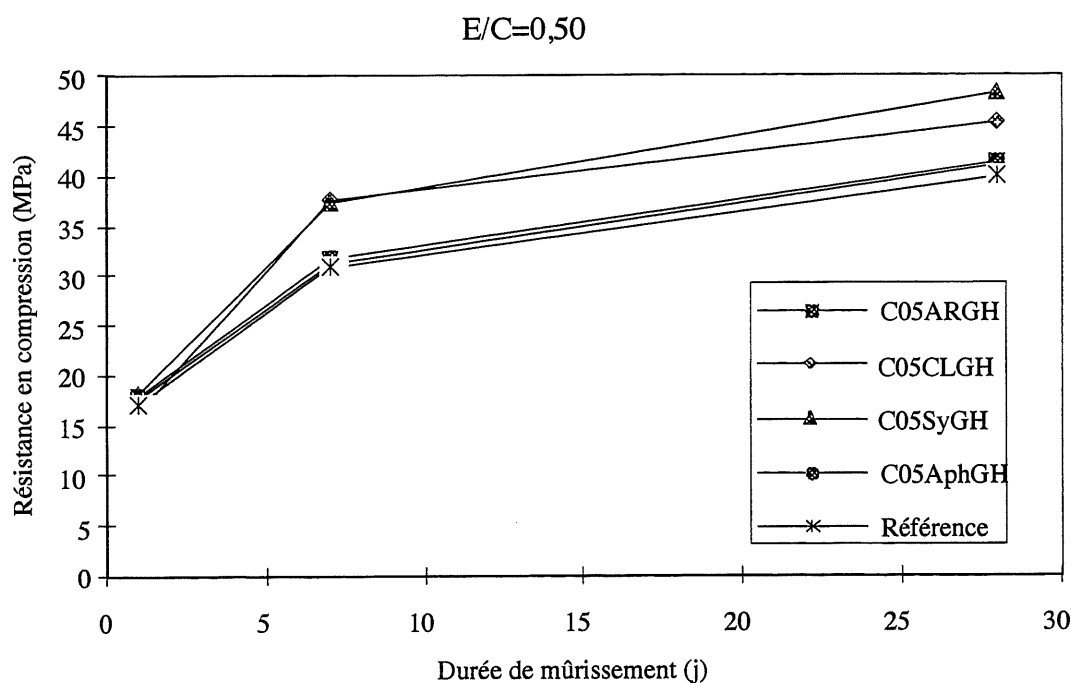


Figure 6.9 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 5 pour un rapport E/C=0,50.

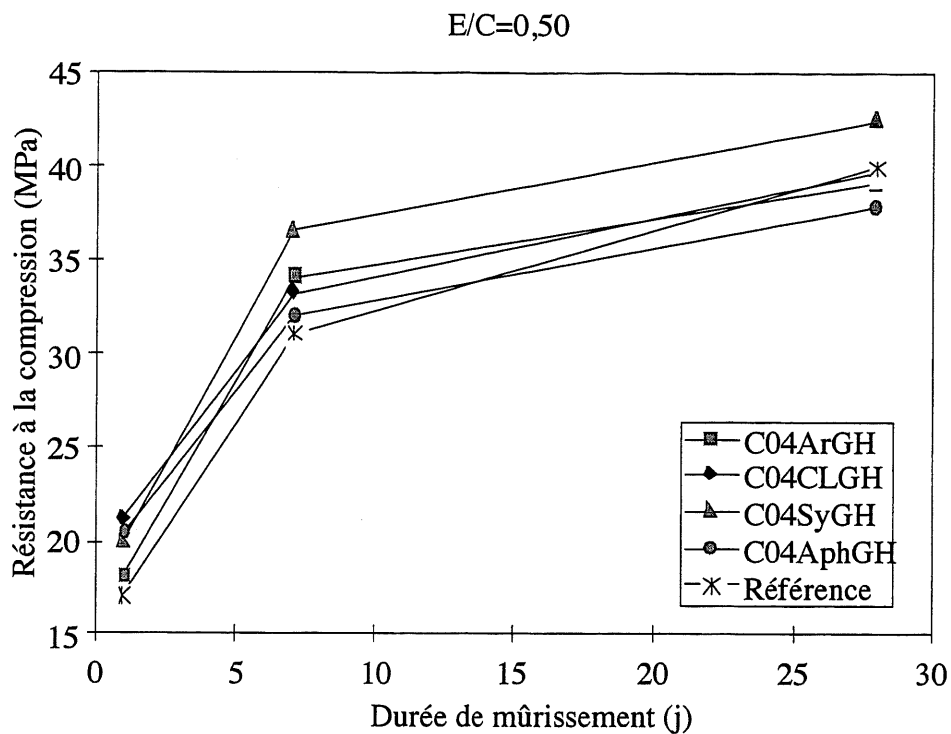


Figure 6.10 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 4 pour un rapport  $E/C=0,50$ .

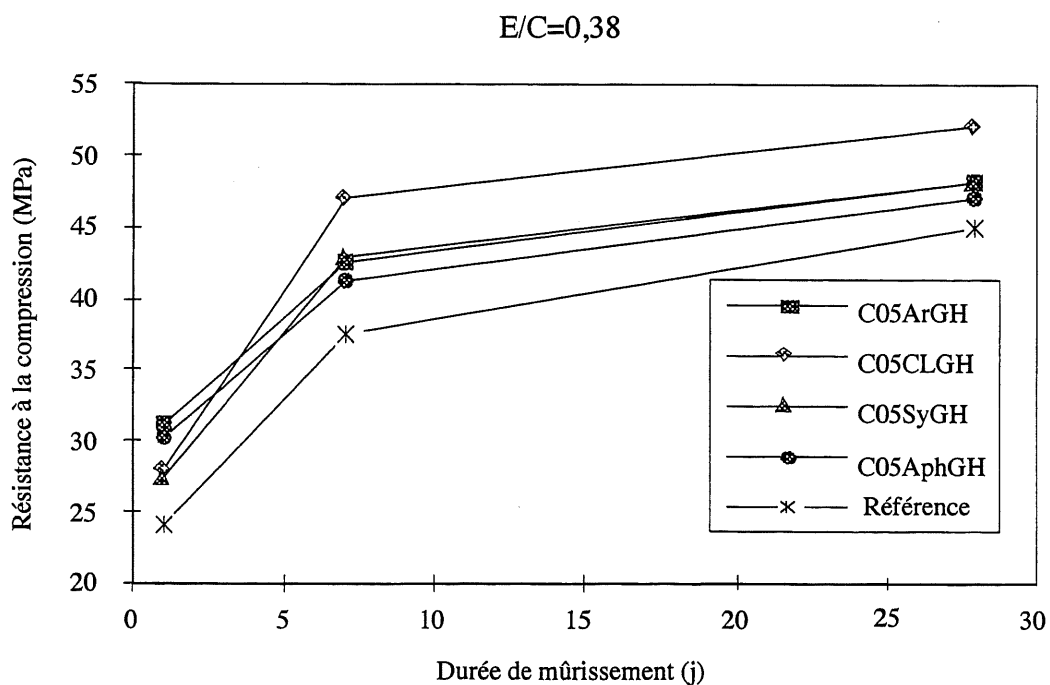


Figure 6.11 : Résistance à la compression en fonction de la durée de mûrissement des bétons des ciments de la série 5 pour un rapport  $E/C=0,38$ .



## **7 Interprétation des résultats**

### **7.1 Introduction**

Sachant que l'on s'intéresse à l'effet de la forme des sulfates sur l'hydratation initiale et à son effet sur la rhéologie, la résistance à la compression et à la microstructure des pâtes de ciments; les principales phases qui contrôlent la rhéologie à ce niveau sont le  $C_3A$ , les sulfates de calcium, les sulfates alcalins et le  $C_3S$ .

Cette étude nous a donc permis de comparer l'effet des sulfates alcalins et des sulfates de calcium sur d'abord des ciments ayant des teneurs différentes en  $C_3A$  puis sur des ciments ayant des formes de  $C_3A$  différentes. Dans la discussion qui suit nous allons montrer l'effet des sulfates alcalins par rapport aux sulfates de calcium sur la rhéologie et la résistance à la compression des coulis, mortiers et béton.

D'après les analyses chimiques, les clinkers K02 et K03 ne diffèrent uniquement que par leur teneur en  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Le clinker K03 contient plus de  $C_3A$  (9%) que le clinker K02 (6%). Par contre les clinkers K01 et K02, qui ont la même teneur en  $C_3A$  (6%), se différencient par la forme du  $C_3A$  (mélange de cubique et orthorhombique pour le K01 et cubique pour le K02).

### **7.2 Effet de la forme du sulfate sur la rhéologie des coulis de ciment**

L'analyse des résultats montre que l'augmentation de la quantité d'alcalis dans les ciments (surtout les ciments avec arcanite et aphtitalite) augmente de façon significative la perte d'étalement des coulis correspondant (fig. 5.16 à 5.21). Cette perte d'étalement est associée à une viscosité élevée (fig. 5.28 et 5.29). À des rapports  $E/C=0,30$ , malgré la présence de superplastifiant les coulis à base de ciments avec aphtitalite ou arcanite sont trop raides pour être malaxer. Il est intéressant de remarquer que l'étude de ces ciments en présence de différents dosages en superplastifiant (fig. 5.22 à 5.25) montre que l'augmentation de la quantité de superplastifiant de 0,1 à 2% donne une perte d'étalement beaucoup plus rapide que sans superplastifiant. Il semblerait

que l'effet dispersant du superplastifiant augmente l'effet des alcalis sur la cinétique d'hydratation du coulis. L'analyse de ces ciments par calorimétrie (fig. 5.47 à 5.52), DRX (tableau 5.5 et 5.6), ATD (tableau 5.7), la solution interstitielle (fig. 5.53 et 5.54), montre que les alcalis activent de façon significative l'hydratation du ciment.

La figure 7.1 montre que les résultats des essais rhéologiques des séries 1, 2 et 3 sont influencés par l'apport en alcalis des sulfates alcalins. Nous remarquons que pour des  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  élevés la fluidité des coulis diminue considérablement. Cet effet est moins visible pour un rapport E/C faible.

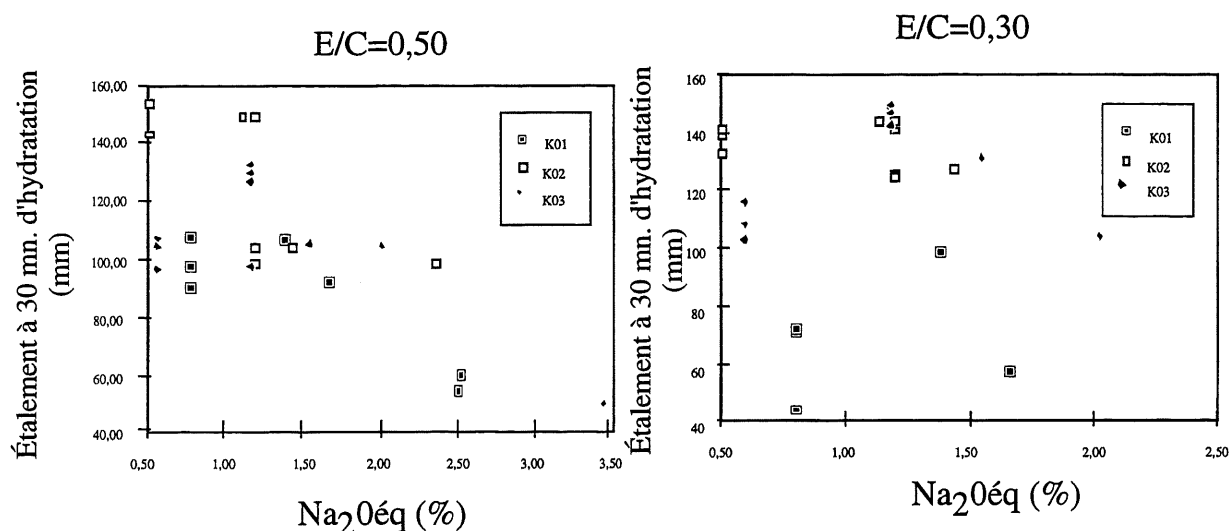


Figure 7.1: Étalement après 30 minutes d'hydratation en fonction du taux en alcalis des ciments des séries 1, 2 et 3.

Au contraire des sulfates alcalins composés uniquement de sulfates de potassium ou/et de sodium (arcanite et aphtitalite) les sulfates contenant du calcium, c'est à dire tous les sulfates de calcium et les sulfates doubles de calcium et de potassium (gypse, hémihydrate, anhydrite, calcium langbeinite et syngénite) présentent de façon distincte de meilleurs comportements rhéologiques.

Parmi ces ciments avec sulfates ayant du calcium dans leur composition la langbeinite de calcium à cause de sa solubilité élevée donne le meilleur comportement rhéologique. Effectivement

la mise en solution d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est très rapide, ce qui permet un contrôle très rapide du  $\text{C}_3\text{A}$  et donc une amélioration de la fluidité du coulis. Néanmoins, cette présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  n'est pas suffisante si elle est contrebalancée par la présence d'ions  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , c'est pour cela que la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le calcium langbeinite ou la syngénite permet d'abord de diminuer la quantité d'ions  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  mais aussi de diminuer la précipitation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sous forme de portlandite ou de C-S-H provenant de la dissolution du ciment et donc de freiner l'hydratation de ce dernier. L'anhydrite soluble et l'hémihydrate donnent systématiquement une meilleure fluidité par rapport au gypse à cause de leur solubilité élevée (mais de très loin inférieure à celles des sulfates alcalins)

La substitution de l'arcanite (ou de l'aphtitalite) par du gypse ou/et d'hémihydrate, peut améliorer la fluidité des ciments C02Ar, C02Aph, C03Ar et C03Aph, ce qui permet d'obtenir une meilleure hydratation initiale (fig. 6.1 et 6.2). En effet, l'ajout de gypse et/ou d'hémihydrate permet d'augmenter l'apport de calcium dans le ciment en augmentant le rapport sulfates de calcium sur sulfates alcalins

La comparaison des essais effectués sur les ciments C04ArGH, C04AphGH, C05ArGH et C05AphGH, à ceux effectués sur respectivement les ciments C02Ar, C02Aph, C03Ar et C03Aph ont permis de mettre en évidence l'amélioration de la fluidité des coulis de ciment avec la substitution des alcalis par du calcium (fig. 7.2).

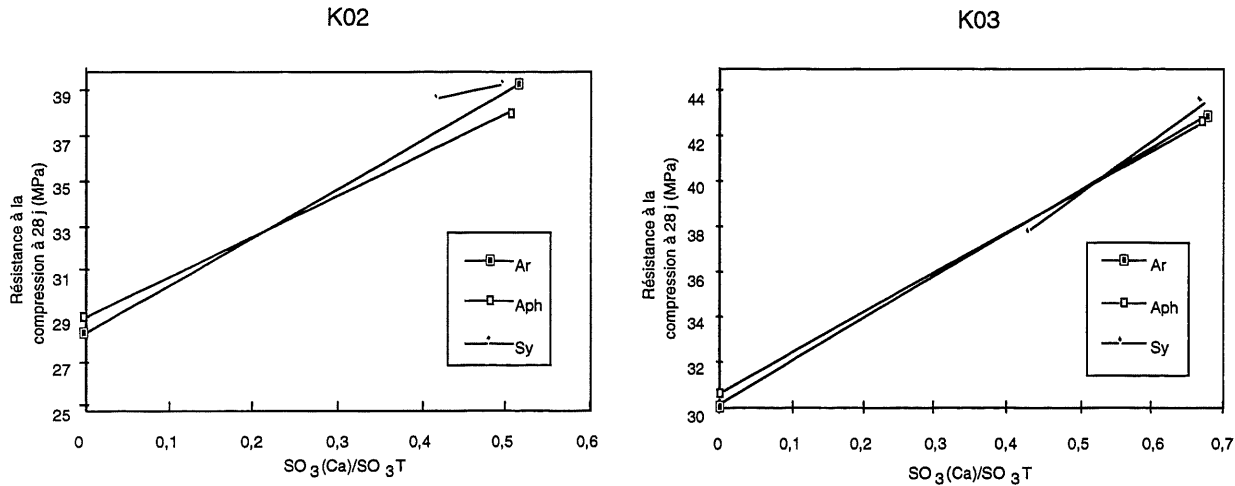


Figure 7.2: Amélioration des étalements des coulis des ciments avec l'augmentation du rapport  $\text{SO}_3(\text{CaSO}_4)/\text{SO}_3\text{T}$  pour un rapport  $\text{E/C}=0,50$ , après 30 minutes d'hydratation.

L'augmentation de la quantité de  $\text{SO}_3$  par rapport aux alcalis dans les divers sulfates alcalins peut être exprimée par le degré de sulfatation du ciment (DS) selon la formule :

$$\text{DS} = \text{SO}_3 (\%) * 100 / (1.292 * \text{Na}_2\text{O} + 0.85 * \text{K}_2\text{O})$$

Ce facteur nous permet de voir l'effet d'un déséquilibre du  $\text{SO}_3$  par rapport aux alcalis (l'équilibre étant 100%) sur le comportement du ciment. La figure 7.3 nous montre qu'avec l'augmentation du DS l'étalement à 30 minutes d'hydratation s'améliore jusqu'à un palier après lequel la fluidité diminue. L'amélioration de la fluidité peut s'expliquer par la diminution de la quantité de syngénite précipitée avec le DS, tandis que la diminution de la fluidité après un certain palier peut s'expliquer par une recristallisation de phases telle que le gypse.

Avec plusieurs sulfates nous avons eu des problèmes de reprécipitation de syngénite ou de gypse qui déclenchent des problèmes de fausse prise. Cette recristallisation est visible notamment avec le calcium langbeinite et l'arcanite pour la syngénite, l'anhydrite et l'hémihydrate pour le gypse secondaire. Nous avons remarqué que ces phénomènes varient en fonction du type de ciment et du rapport  $\text{E/C}$ . Une étude plus détaillée sur les produits de solubilité de ces phases serait souhaitable pour la poursuite de cette recherche.

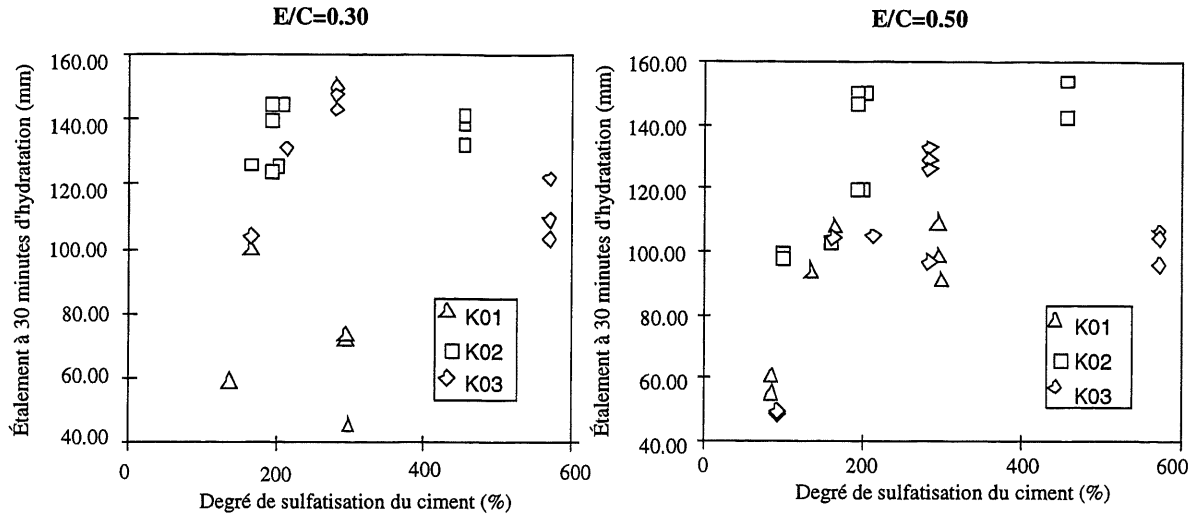


Figure 7.3 : Étalement à 30 minute d'hydratation en fonction du degré de sulfatation des ciments des séries 1, 2, 3, 4 et 5

Le comportement des sulfates alcalins dépend aussi du type de ciment. Nous avons remarqué des différences notables entre les ciments provenant des différents clinkers.

Les ciments avec le clinker K01 donnent avec tous les sulfates une fluidité moins bonne qu'avec les ciments de la série 2 (fig. 5.16 et 5.17), ceci s'explique par le fait que le clinker K01 est composé de mélange de  $C_3A$  cubique et orthorhombique, tandis que le clinker K02 est formé de  $C_3A$  cubique uniquement (fig. 5.2). Les ciments de la série 3 avec une teneur élevée en  $C_3A$  (9%) nécessitent plus de  $SO_3$ . La figure 7.4 montre un comportement différent des trois clinkers en fonction de la quantité de  $SO_3(Ca)/SO_3T$ .

On remarque qu'à cause de la présence de la forme orthorhombique, le K01 est moins réactif que le clinker K02, ceci implique que la formation de l'ettringite est très rapide pour les coulis de ciments de la série 2, ce qui leur donnent une bonne rhéologie. Sorrentino (1996) (84), a montré que la formation bien cristallisée d'ettringite à partir des  $C_3A$  cubique (réactif) résulte d'un meilleur contrôle de l'hydratation, alors qu'avec des  $C_3A$  orthorhombiques (moins réactif) la formation de l'ettringite est plus lente. L'ettringite se cristallise dans ce cas sous forme de longues aiguilles qui peuvent facilement s'enchevêtrer.

Le clinker K01 nécessite donc moins de  $\text{SO}_3$  que les clinkers K02 et K03. Il est clair ici que la rhéologie du ciment et donc indirectement sa teneur en  $\text{SO}_3$  sous forme de sulfate de calcium ne dépendent pas seulement de sa teneur en  $\text{C}_3\text{A}$  mais aussi de la forme du  $\text{C}_3\text{A}$ .

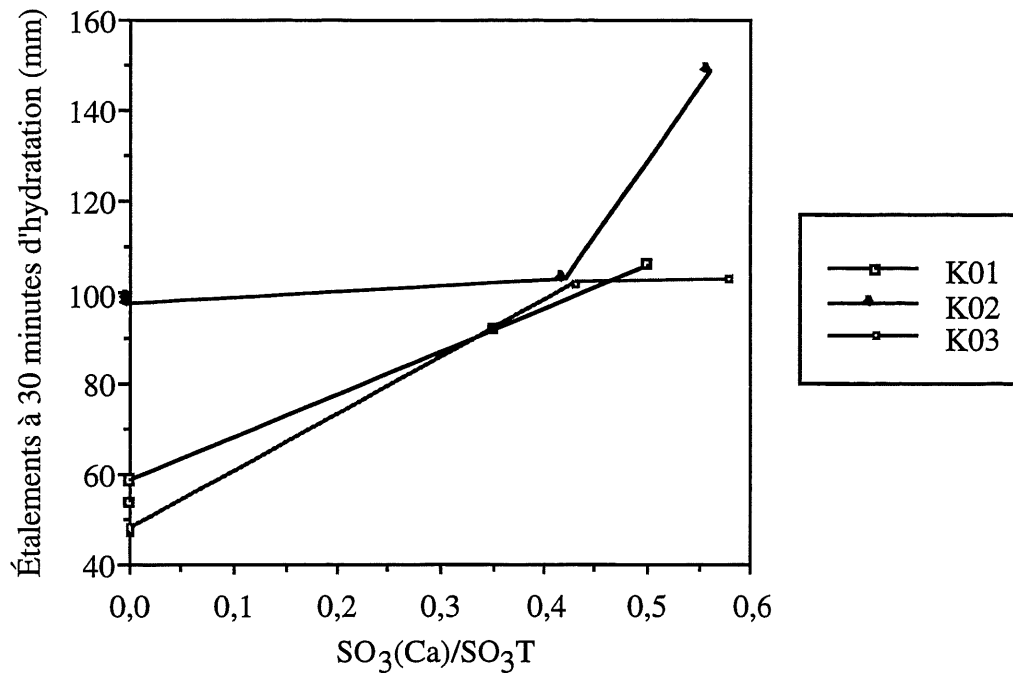


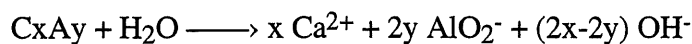
Figure 7.4: Étalement à 30 minutes d'hydratation en fonction du rapport  $\text{SO}_3$  venant du sulfate de calcium sur  $\text{SO}_3$  total.

### 7.3 Tentative d'explication des phénomènes

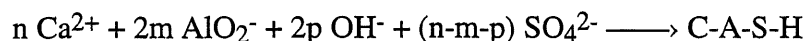
Les changements de la microstructure des pâtes de ciment sont gouvernés par la morphologie des produits d'hydratation formés. Leur cristallisation est généralement fonction de la composition des solutions.

Tang F. J. (81) a proposé un mécanisme d'hydratation initiale du ciment, on peut le résumer comme suit:

- (1) Dissolution des aluminates (rapide et exothermique)



- (2) Formation d'une couche protectrice sur les aluminates "Protective hydrate layer"



(3) Dissolution initiale des sulfates :

$\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$

(4) Dissolution des silicates (degré variable)

$\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S} \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ,  $2 \text{OH}^-$ ,  $(\text{C-S-H})$

(5) Établissement d'un équilibre du gypse (rapide)

$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(6) Établissement d'un équilibre de la syngénite.

$2 \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(7) Consommation des sulfates pour former de l'ettringite

$\text{C}_3\text{A} + 3 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$

La réaction (1) est extrêmement rapide, elle est contrôlée par la formation de la couche protectrice. La présence des ions hydroxydes, sulfates et calcium est obligatoire pour la formation de cette couche d'hydrates imperméable (réaction (2)).

La solubilité des sulfates alcalins est beaucoup plus élevée que celle des sulfates de calcium (réaction (3)). La dissolution de l'arcanite et de l'aphtitalite entraîne des ions alcalins dans la solution ( $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ), la dissolution des phases silicate et ferrite est activée (réaction (4)), et la réaction d'hydratation est accélérée.

Dans notre cas, l'hydratation des ciments C02, C03 (ciments sans sulfates), C02Ar, C03Ar, C02Aph et C03Aph est plus avancée. En effet, ces échantillons sont plus riches en portlandite et en aluminat de calcium hydraté.

En plus des ions potassium, la dissolution du calcium langbeinite et de la syngénite entraîne des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution. Une sursaturation peut engendrer la cristallisation de la syngénite et du gypse secondaire ce qui engendre la fausse prise. Cette réaction est très rapide (dans les premières minutes d'hydratation)

La différence qui existe entre les comportements des ciments C01H, C02H, C03H et C01G, C02G et C03G respectivement est due à la vitesse de dissolution de l'hémihydrate et du

gypse. En effet, à température ambiante, l'hémihydrate est au moins trois fois plus soluble que le gypse.

Une fois que l'hémihydrate est en solution et lorsque la saturation en ions calcium et sulfates est atteinte, le gypse secondaire  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  précipite (réaction (5)), il s'agit de la fausse prise. Cette réaction a été observée dans les coulis des ciments C02H, C02An, C03An et C03H à 10 et 60 minutes d'hydratation, pour les deux rapports eau/ciment.

Dans certains cas où il y a dissolution rapide des phases alcalines l'ion potassium peut réagir avec les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour donner une précipitation de la syngénite (réaction (6)). Ce phénomène a été observé dans les échantillons des coulis des ciments C02CL, C03CL, C02H et C03H à 10 et 60 minutes d'hydratation.

La présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution permet de cristalliser l'ettringite (réaction(7)) de formule  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ . La consommation des ions sulfates (épuisement du gypse) est à l'origine de l'instabilité de l'ettringite qui réagit avec les aluminates restant pour former du monosulfoaluminate tétracalcique. Ce dernier a été observé dans les échantillons de coulis des ciment C03G et C03CL.

Pour un rapport E/C=0,50, on a détecté la formation de l'ettringite pour toutes les formes de sulfate utilisées. Cependant, la morphologie de l'ettringite diffère d'un sulfate alcalin à l'autre : pour la syngénite on voit de longues et fines aiguilles d'ettringite, tandis que la langbeinite de calcium montre des aiguilles larges et moins longues. En présence d'arcanite et d'aphtitalite, la pâte présente des aiguilles larges et longues.

## **7.4 Propriétés physiques**

### **7.4.1 Résistance à la compression**

Comme pour la rhéologie les ciments riches en alcalis se distinguent des autres ciments en matière de résistance. Effectivement, les résistances à jeune âge des mortiers avec arcanite et aphtitalite donnent des résistances à la compression à jeune âge plus élevées que les autres ciments, la résistance à 28 jours de ces mortiers avec arcanite et aphtitalite est par contre plus faible que celle des autres mortiers (tableaux 5.1 et 5.2). Ceci est dû à l'accélération de la réaction d'hydratation du



C<sub>3</sub>S par les alcalis (fig. 5.47 à 5.52). Cette accélération est visible à la formation d'une grande quantité de portlandite (tableau 5.7).

Parmi les autres ciments, les ciments avec ajout de gypse et d'anhydrite présentent les meilleures résistances à long terme (tableaux 5.1 à 5.4). Dans tous les mélanges les ciments avec gypse présentent les meilleurs résistances à long terme. L'ajout de gypse et d'hémihydrate aux ciments avec aphtitalite ou arcanite permet d'augmenter la résistance à la compression de ces derniers à cause de l'augmentation de la quantité d'ions Ca<sup>2+</sup> et la diminution de la concentration en ions alcalins apportés à la solution. La figure 7.5 montre qu'avec l'augmentation du rapport SO<sub>3</sub>(Ca)/SO<sub>3</sub>T les résistances à la compression augmentent.

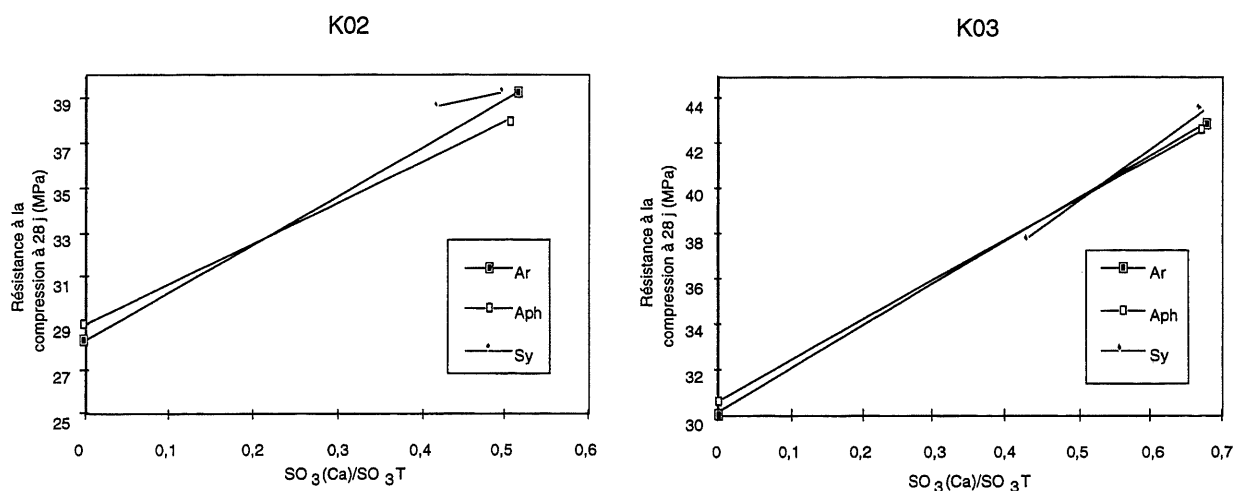


Figure 7.5 : Résistance à la compression à 28 jours d'hydratation des ciments avec arcanite, aphtitalite et syngénite pour un rapport E/C=0,50.

En général, dans tous les ciments où nous avons ajouté un mélange de gypse et d'hémihydrate aux ciments avec les sulfates alcalins (séries 4 et 5) la résistance à la compression à E/C=0,50 est pratiquement la même. À rapport E/C=0,30, la résistance à la compression des ciments avec calcium langbeinite est la plus élevée (fig. 6.7 et 6.8).

Pour un rapport E/C=0,50, ce sont les ciments C05Sy, C05Ar et C05Aph qui donnent les meilleurs développements de résistance de la série 5. Par contre, le ciment C05CLGH donne le

même développement de résistance que les ciments de la série 4. Il semble que la cristallisation de gypse secondaire et de la syngénite (suite à la solubilité élevée de l'hémihydrate et de la langbeinite de calcium) a retardé la réaction d'hydratation.

Au contraire, pour un rapport E/C faible, le ciment C05CLGH donne les meilleurs résistances à jeune âge et à long terme. Ceci est attribué à la diminution de la cristallisation de la syngénite, dû soit à la présence de superplastifiant, soit à la faible quantité d'eau dans le mélange.

#### **7.4.2 Temps de prise**

Il est évident que la forme de sulfate influence les temps de prise initiale et finale de la pâte de ciment, mais cet effet dépend de :

- La température : la solubilité des sulfates est fonction de la chaleur d'hydratation
- Le type de clinker : plus le clinker est réactif plus la solubilité des sulfates et leurs quantités ont un effet important sur l'hydratation des sulfates
- La quantité de  $\text{SO}_3$  : plus cette quantité est élevée plus le temps de prise sera long
- Le rapport eau/ciment : plus ce rapport est élevé plus le temps de prise est long

Les sulfates alcalins peuvent libérer des alcalis qui peuvent entrer en interaction avec le superplastifiant et détruire sa capacité de retarder la prise. On a utilisé la même quantité d'alcalis équivalents pour tous les ciments étudiés pour voir l'influence de cette interaction sur le temps de prise en fonction de la forme des sulfates alcalins dans le ciment.

Les résultats obtenus montrent que les ciments avec la langbeinite de calcium donnent les temps de prise les plus longs par rapport aux autres sulfates alcalins. Cependant le ciment C05SyGH présente le temps de prise le plus rapide à 0,30.

## 8 Conclusion

L'influence des sulfates sur le comportement rhéologique, microstructural et mécanique de la pâte de ciment ne dépend pas uniquement des quantités présentes dans le clinker mais des formes de sulfate qui sont présentes.

La présence d'une quantité élevée d'alcalis dans les sulfates alcalins a un effet négatif sur la fluidité et les résistances à court et à long terme du béton.

Le remplacement des alcalis par du calcium dans les sulfates améliore la fluidité et les résistances à long terme des bétons.

Les résistances à la compression des ciments avec alcalis sont plus élevées à jeune âge et plus faibles à 28 jours.

L'effet du sulfate de calcium est double. Il commence d'abord par diminuer la quantité d'alcalis remplaçant ces derniers, mais aussi en apportant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution ce qui permet de freiner l'hydratation des phases de ciment. L'ajout d'une importante quantité de gypse est donc nécessaire avec les clinkers riches en arcanite ou/et en aphtitalite.

Les ciments avec arcanite et/ou aphtitalite ont une demande en superplastifiant plus élevée que les ciments avec syngénite et/ou langbeinite de calcium.

Une présence importante de sulfates alcalins ou d'hémihydrate dans le ciment peut provoquer la cristallisation de la syngénite ou du gypse qui pourra diminuer la fluidité.

La forme du  $\text{C}_3\text{A}$  est très importante. Les ciments contenant uniquement du  $\text{C}_3\text{A}$  cubique présentent une rhéologie meilleure que les ciments avec un mélange de  $\text{C}_3\text{A}$  cubique et orthorhombique.

Selon le type de sulfate dans le ciment, la morphologie de l'ettringite est différente.

L'optimisation de la quantité et de la forme de sulfate dans le ciment reste un processus expérimental délicat. Les réactions d'hydratation sont gouvernées par la morphologie des hydrates

spontanément produits, leur formation est généralement fonction de la composition des solutions. La complexité de ces réactions, de même que la variation des phases et des formes de sulfate dans le ciment, forment un système difficile à maîtriser.

L'interaction entre  $C_3A-SO_3-Na_2O_{eq}$  peut être exprimée par un facteur ( $DS/C_3A$  par exemple). Pour chaque forme de sulfate alcalin dans le clinker, ce facteur présente un optimum qui donne la meilleure maniabilité et le maximum de résistance à la compression à long terme.

Une recherche plus détaillée sur ce facteur devra être faite en étudiant sur des clinkers industriels ayant des dosages différents en  $C_3A$ ,  $SO_3$  et la forme de sulfate alcalin.

Il faut par ailleurs procéder à l'évaluation de ces ciments du point de vue durabilité surtout au niveau de l'expansion des bétons.

## 9 Bibliographie

- 1 A. Guinier et M. Regourd , 5th Int. Sympo. Chemistry of Cements Tokyo, I, 1 (1969)
- 2 H.F.W. Taylor, Cement Chimistry, Academic Press Ltd, London, 1990.
- 3 R. Bucchi, World cem. techn., P.258, Juillet/Aout, 1981
- 4 W. C. Taylor, J. Res. NBS, 29, 142 1942
- 5 J. P. Proper, "Quoted in the chemistry of portland cement " by R. H. Bogue, P. 129, Reinhold publ. Corp. N.Y. (1955)
- 6 G. C. Bye, Portland Cement: Composition, Production and Properties, Pergamon Press Ltd. , Oxford, 1983
- 7 I. Jawed et J. Skalny, "Alkalies in cement: forms of alkalies and their effect on clinker formation", Cem. Conc. Res., V7, 1977
- 8 F. W. Locher, Zement-Kalk-Gips, 28, 265, (1965)
- 9 T. F. Newkirk, J. Res. NBS, 47, 349 (1951)
- 10 T. F. Newkirk, Proc. 4th. Int. Symp. Chemistry of cement, London P.151 (1952)
- 11 E. Woermann, Proc. 4th. Int. Symp. Chemistry of cement. Washington, p.119, (1960)
- 12 L.Hives, Silikaty, 1, 42, (1971)
- 13 G. Yamaguchi et H. Uchikawa, Zement-Kalk-Gips, 14, 497, (1961)
- 14 G. Yamaguchi et H. Miyabe, J. Amer. Ceram. Soc., 43, 219, (1960)
- 15 Y. Ono et coll., Rev. 23rd. Gen. Mtg. Cem. Aaac. Japan, p.61, (1969)
- 16 A. E. Moore, Nature, 199, 480, (1963)
- 17 A. E. Moore, Mag. Concr. Res, 18, 59, (1966)
- 18 D. E. Day, ASTM Publ. no. ,395, 48, (1965)
- 19 K. F. Fletcher et coll., Mag. Concr. Res, 17, 171, (1965)
- 20 C. Chin et coll. , T'ai Ni Chi Shu, 7, 169 (1972), C.A. no.79:118048F.
- 21 L. D. Adams, 75th annual ceramic society meeting, Cincinnati, Avril 1973
- 22 H. W. Pollit et A. Brown, 5th Int. Symp. Chemitry of cement, Tokyo, Vol. I, P. 322 (1968)
- 23 J. E. Mander, Proc, Symp. "Effect of alcalis on Properties of concrete" Sept. London P.27, 1977
- 24 J. E. Mander et J. Skalny, Ceram. Bull. 56, 1977
- 25 E. S. Newman, J. Res. NBS, 61, 75 (1958)
- 26 W. C. Taylor, J. Res. NBS, 21, 315 (1938)
- 27 W. C. Taylor, J. Res. NBS, 29, 437 (1942)

- 28 I. A. Kryzhanovskaya et coll., Cem. and Lime Mfg. (5), 45 (1966)
- 29 S. N. Gosh, Advances in cement technology, Pergaman Press Ltd (1983)
- 30 R. H. Bogue, La chimie du ciment portland, Ed. Eyrolles, Paris, (1952)
- 31 H. F. W. Taylor, the chemistry of cements, Academic Press, London, 1983
- 32 K. Fuji et W. Kondo, Proc. 5th. Int. Symp. on Chem. Cem., V II, p. 362, Tokyo, 1968
- 33 J. Skalny et J. F. Young, "Mechanism of Portland Cement Hydration" 7th. int. congr. chem. cement., Paris, 1980
- 34 M. Regourd, "L'hydratation du ciment portland", dans "Le béton hydraulique" , Paris, Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 1982
- 35 H. N. Stein et J. Stevels, J. Appl. Chem., 14, 339, (1964)
- 36 J.G.M. DE Jong, H. N. Stein et J. M. Stevels, J. Appl. Chem., 17, 246, (1967)
- 37 L. S. Glasser, Cem. Conc. Res., 9, 515, (1979)
- 38 J. F. Young, Cem. Conc. Res., 2,415, (1972)
- 39 M. E. Tadros, O. J. Skalny et R. S. Kalyoncu, J. Amer. Ceram. Soc., 59, 344, (1978)
- 40 A. Nonat, "Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate", Material and Structures, 27, 187-195, 1994
- 41 L. S. Glasser et coll., Cem. Conc. Res., 8, 733, (1978)
- 42 M. E. Tadros, W. V. Jakson et J. Skalny, Coll. Int. Sci, IV, 211, (1976)
- 42 J.P. Bombléd 7th Int. Symp. Chemistry of Cements. Paris, III, VI, 164, 1980
- 44 P.C. Aïtcin rapport technique, non publié 1990
- 45 I. Jélenic et A. Panovic, Halle R. et Gacesa T. Cem. Conc. Resc., 7, 239.
- 46 W. Lerch , PCA Bulletin, N°12
- 47 W.E. Haskell, Rock Prod., 62, 110, 1959
- 48 H.S. Meissner, ASTM Bulletin, N°169, 39
- 49 B.W. Ost, Ceram. Bulletin, N°53, 573.
- 50 I. Jawed, S. Goto et R. Kondo, "Hydration of C4AF in presence of Lime and sulfates", Cem. concr. res., 6(4), 441 (1976)
- 51 J. Havlica et D.Roztocka "Hydration Kinetics of calcium aluminate phases in the présence of various ratio of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in liquid phase" Cem. Conc. Resc., 23, 294-300, 1993.
- 52 E.Y. Ghorab et S.H. Abou el Foutouh, "The effet of lime and alkalis on the hydration of  $\text{C}_3\text{A}$  in presence of gypsum" Wiss, Janey, Elstner associate, Inc.-Northbrook, II, 60062, USA.
- 53 W. Lerch, "The influence of gypsum on the hydration and properties of portland cement pastes", Proc ASTM, 46 1252 (1946)

- 54 G. Yamaguchi , K. Takemoto, H. Uchikawa et Takagi S., "Researches on the influence of gypsum upon the rate of hydration of portland cement", J. Res. Onoda Cement Co., 12(46) 257 (1960)
- 55 A. Raccanelli , "Effet of additions of alcali sulfate and calcium sulfate on the initial reaction of hydration of portland cement", Int. Ital. Cem., 34(1) 3 (1964)
- 56 L. E. Copeland et Kantro D. L., "Hydration of portland cement" 5th. Int. Symp. Chem. Ceme., Tokyo, 1968, V II p.387
- 57 A. Bentur, " Effect of gypsum on the hydration and strength of C3S pastes", J. Am. Ceram. Soc., 59(5), 210 (1976)
- 58 I. Jawed et J. Skalny, "Effect of gypsum on C3S hydration", Cem. conc. Resc. ,V 10 p. 697-701, 1980
- 59 S. Grzeszczyk et L. Kucharska, Cement Concrete Resc. 20, 165, 1990
- 60 Ish Shalom et M. Greenberg, 4th Int. Symp. Chemistry of Cement, Washington, II, 731, 1960
- 61 E. M. Niel, 5th Int. Symp. Chem. Cemen., Tokyo, II, 472, 1968
- 62 W. Rechenberg et S. Sprung, "Composition of the solution in the hydration of cement", Cem. Conc Resc., 13, 119, 1983.
- 63 J. E. Bailey et C. J. Hampson, "The chemistry of the aqueous phase of portland cement", Cem. Conc. Res., 12, (2), 227, (1982)
- 64 E. M. Gartner, F. J. Tang et S. J. Weiss, "Saturation factors for calcium hydroxide and calcium sulfate in portland cement pastes", 1985
- 65 D. L. Kantro , F.J. Tang, Helmuth et E. M. Gartner, "Sulfate specifications as a constraint to gypsum addition to cement, and possible replacement of gypsum as an additive", US Dept. Energy , NTIS Rep N° DOE/CS/40221--1 (1980)
- 66 G. K. Moir, "Improvements in the early strength properties of portland cements" Phil. Trans. Roy. Soc., London A 310 127-138 (1983)
- 67 E. M. Gartner et F.J. Tang "Formation and properties of high sulfate portland cement clinkers"
- 68 G.D Dibrov et coll., Ukr. Khim. Zh., 39, 899 (1973)
- 69 F.W. Locher et S. Sprung, Tonind.Ztg.98,273 (1974)
- 70 F.W. Locher, Zement-Kalk-Gips, 26, 53 (1973)
- 71 I.G Luginina et coll., Tsement, (10) 17 (1971)
- 72 I.G Luginina et coll., Tsement, (7) 14 (1974)
- 73 W. Richartz, Zement-Kalk-Gips, 26, 1, 67 (1973)
- 74 G. Mussnug, Zement-Kalk-Gips, 7, 177, (1954)
- 75 S.Sprung, Zement-Kalk-Gips, 27, 259, (1974)

- 76 S.Kumar et C.V.S. Kmeswara Rao, "Effect of sulfates on the setting time of cement and strength of concrete" *Cement Conc. Resc.*, 24, p. 1237-1244., 1994.
- 77 A.K. Chatterjee, in *advances in cement technology*, S.N. Ghosh, Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1983
- 78 I. Jawed et J. Skalny, *World Cement*, Nov, 1983, p.325.
- 79 J. Strunge, D. Knöfel et I. Dreigler; "Influence of alkalis and sulfur on the properties of cement", Part III, "influence of alkalies and sulfates on the properties of cement taking account of the alumina ratio and lime standard", *Zement-Kalk-Gips*, n°8,p.386.
- 80 G. Frigione, in *advances in cement technology*, S.N. Ghosh, Ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1983.
- 81 F. J. Tang, "Optimization of sulfate form and content", *PCA. Reseach and Development Bulletin RD105T*, 1992.
- 82 D. L. Kantro, "Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste a miniature slump test", *Cement concrete and aggregates*, p. 95-102
- 83 A. N. Winchell, *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances: optical properties of artificial minerals.* p.125
- 84 D. Sorrentino, "La mesure de la cinétique d'hydratation des liants hydrauliques: Un outil essentiel pour la maîtrise des propriétés à court terme", *Proceedings of the International Sympoium "Béton - Du matériau à la structure"*, Arles, Sept.11-12, 1996